

Speziesanalytische Untersuchungen an Boden- und Sedimentgesteinsproben auf der Grundlage von Extraktions- und Röntgenmethoden

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Universität Essen

von
Margareta Sulkowski
aus Essen

Essen 2002

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Umweltanalytik und Angewandte Geochemie des Fachbereichs Chemie der Universität Essen unter der Leitung von Prof. Dr. A. V. Hirner angefertigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 18.04.2002

Gutachter:	Prof. Dr. A.V. Hirner
	Prof. Dr. G. Peschel
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. H. Rehage

An dieser Stelle möchte ich allen, die diese Arbeit ermöglicht und mich dabei unterstützt haben, meinen Dank aussprechen. Besonders danke ich Herrn Prof. Dr. Hirner für die jederzeit gewährte Unterstützung und die hilfreichen Diskussionen, Prof. Dr. G. Peschel für seine Tätigkeit als Zweitgutachter, Prof. Dr. G. Schmid (Fachbereich 8), der für mich die AAS-Analytik innerhalb seiner Arbeitsgruppe durchführen ließ, sowie Frau K. Brauner und Frau V. Hiltenkamp, die diese Arbeiten sorgfältig ausführten. Mein Dank gilt weiterhin Prof. Dr. Schreiber (Fachbereich 9), der mir ermöglichte, das ICP-AES-Gerät des Fachbereichs zu benutzen, sowie seinen Mitarbeitern J. Rosenbaum-Mertens und M. Schumann für die Einweisung in die Benutzung des Gerätes und die tatkräftige Hilfe bei auftretenden Problemen. Weiterhin bin ich Prof. Dr. M. Schuster (TU München) zu Dank verpflichtet, der mir eine der beiden Bodenproben sowie Informationsmaterial dazu zur Verfügung stellte. Frau R. Lehmann und Frau M. Lange danke ich für die Unterstützung bei der Literatursuche und vielen verwaltungstechnischen Problemen. Nicht zuletzt möchte ich meinen Kindern für ihre Geduld und meinen Eltern, Geschwistern und Schwiegereltern dafür danken, dass sie jederzeit bei Problemen z.B. mit der Kinderbetreuung zur Verfügung standen. Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Mann Martin für seine Unterstützung in technischen und organisatorischen Fragen, viele wertvolle Diskussionen und Anregungen.

INHALT

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....	1
2 SPEZIIERUNG UND SEQUENTIELLE EXTRAKTION	3
2.1 ZIEL DER SEQUENTIELLEN EXTRAKTION	3
2.2 GRENZEN DER SEQUENTIELLEN EXTRAKTION	4
2.3 SEQUENTIELLE EXTRAKTION NACH DEM BCR-SCHEMA	5
2.4 WEITERE MÖGLICHKEITEN DER SPEZIESBESTIMMUNG.....	7
3 MINERALISCHE UND ORGANISCHE BESTANDTEILE VON BÖDEN UND SEDIMENTEN	10
3.1 OXIDE UND HYDROXIDE.....	11
3.1.1 <i>Siliciumoxide</i>	11
3.1.2 <i>Eisenoxide</i>	12
3.1.3 <i>Manganoxide</i>	15
3.1.4 <i>Aluminiumoxide</i>	17
3.1.5 <i>Titanoxide</i>	18
3.2 SILIKATE	18
3.2.1 <i>Phyllosilikate</i>	19
3.2.2 <i>Feldspäte</i>	21
3.2.3 <i>Zirkon</i>	21
3.3 CARBONATE, PHOSPHATE UND SULFATE.....	22
3.3.1 <i>Carbonate</i>	22
3.3.2 <i>Phosphate</i>	23
3.3.3 <i>Sulfate</i>	24
3.4 SULFIDE	24
3.5 ORGANISCHE BESTANDTEILE	26
4 CHARAKTERISIERUNG DER PROBEN ANHAND VON LITERATURDATEN	30
4.1 BODENPROBEN	30
4.2 JULIA CREEK-ÖLSCHIEFER	30
4.3 VERGLEICH MIT PRÜF- UND MAßNAHMEWERTEN	34
5 EXPERIMENTE.....	37
5.1 PROBENVORBEREITUNG	37
5.1.1 <i>Korngrößentrennung nach Atterberg</i>	38
5.2 BESTIMMUNG DER TROCKENRÜCKSTÄNDE UND GLÜHVERLUSTE	40
5.3 SEQUENTIELLE EXTRAKTION	41
5.3.1 <i>Durchführung der Extraktionen</i>	41
5.3.2 <i>Besonderheiten bei den Extraktionen</i>	44
5.4 KÖNIGSWASSERAUF SCHLUSS ANALOG DIN 38414 TEIL 7 (S7).....	45
5.5 BESTIMMUNG DER ELUIERBARKEIT MIT WASSER ANALOG DIN 38414 TEIL 4 (S4)	45
5.6 EXTRAKTION VON HUMINSTOFFEN MIT NATRONLAUGE	46
6 ANALYTIK UND ERGEBNISSE	47
6.1 RÖNTGENFLUORESCENZANALYSE (RFA).....	47
6.1.1 <i>Analytik</i>	47
6.1.2 <i>Ergebnisse</i>	48
6.1.2.1 BCR-Extraktionen	51
6.1.2.2 S7-Aufschluss	52
6.1.2.3 S4-Elution.....	54
6.1.2.4 Huminstoffproben.....	54
6.2 DIFFRAKTOMETRIE.....	55
6.2.1 <i>Analytik</i>	55
6.2.1.1 Tonmineralanalytik.....	55
6.2.1.2 Pulverschüttpräparate	57
6.2.2 <i>Ergebnisse</i>	57

6.3 ATOMABSORPTIONS-SPEKTROMETRIE (AAS)	61
6.3.1 Analytik.....	61
6.3.2 Ergebnisse	62
6.4 ATOMEMISSIONSSPEKTROSKOPIE MIT INDUKTIV GEKOPPELTEM PLASMA (ICP-AES).....	62
6.4.1 Analytik.....	62
6.4.2 Ergebnisse	63
6.5 PHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN	67
6.5.1 Analytik.....	67
6.5.2 Ergebnisse	67
6.6 IONENCHROMATOGRAPHIE	69
7 DISKUSSION DER ERGEBNISSE	70
7.1 DER GALVANIKBODEN	70
7.1.1 <i>Der Rohboden (GalvR)</i>	71
7.1.1.1 Dolomit und die Elemente Calcium und Magnesium	71
7.1.1.2 Eisen	75
7.1.1.3 Natrium, Aluminium, Silicium, Kalium, Titan, Vanadin, Chrom, Rubidium, Zirkon und Molybdän	77
7.1.1.4 Mangan, Strontium, und Barium	77
7.1.1.5 Kobalt, Nickel und Zink	78
7.1.1.6 Kupfer, Yttrium und Blei.....	79
7.1.1.7 Phosphor, Schwefel und Arsen.....	82
7.1.1.8 Zusammenfassung	84
7.1.2 <i>Vergleich mit Extraktionsdaten aus einer Tessier-Extraktion</i>	84
7.1.3 <i>Die Grob- und Tonfraktionen des Galvanikbodens</i>	87
7.1.3.1 Bilanzierung der Elementgehalte.....	87
7.1.3.2 Extraktion der Galvanik-Grob- und Tonfraktionen	88
7.2 DER ZIEGELEI-BODEN	93
7.2.1 <i>Bilanzierung der Elementgehalte von Rohboden, Grob- und Tonfraktion</i>	93
7.2.2 <i>Extraktionen der Ziegelei-Proben</i>	95
7.2.2.1 Eisen, Mangan und Kobalt	95
7.2.2.2 Yttrium, Barium und Blei.....	97
7.2.2.3 Calcium, Vanadin, Nickel und Schwefel	98
7.2.2.4 Phosphor.....	98
7.2.2.5 Zusammenstellung der Phasenverteilungen.....	98
7.2.2.6 Zusammenfassung	100
7.3 DER JULIA CREEK-ÖLSCHIEFER	100
7.3.1 <i>Der vorextrahierte Julia Creek-Ölschiefer (JCv)</i>	101
7.3.1.1 Calcit und das Element Calcium.....	101
7.3.1.2 Pyrit und die Elemente Eisen und Schwefel	102
7.3.1.3 Natrium, Magnesium, Aluminium, Silicium, Kalium, Titan, Rubidium, Zirkon und Barium	104
7.3.1.4 Mangan und Strontium	105
7.3.1.5 Kobalt, Nickel und Zink	106
7.3.1.6 Vanadin, Kupfer, Yttrium, Molybdän und Blei	108
7.3.1.7 Phosphor und Arsen.....	111
7.3.1.8 Zusammenfassung	113
7.3.2 <i>Vergleich von JC und JCv</i>	114
7.3.2.1 Die Elementgehalte.....	114
7.3.2.2 Vergleich der Extraktionsergebnisse von JCv und JC	115
7.4 SEQUENTIELLE EXTRAKTION VON CARBONATREICHEN PROBEN	116
8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	122
ANHANG.....	125
TABELLEN	
A.1 Messparameter und Kalibrationsdaten für die RFA-Messungen	
A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten	
A.3 Auf die eingesetzte Trockenmasse bezogene RFA-Werte und Ergebnisunsicherheiten	
A.4 XRD-Integrale	
A.5 AAS-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten	
A.6 ICP-AES-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten	
A.7 Restgehalte nach den Extraktionen, berechnet aus den ICP-AES-Daten bzw. den RFA-Daten	
A.8 Extinktionswerte sowie auf die Trockenmasse bezogene Extinktionen und $Q_{4/6}$ -Werte	

GRAPHISCHE DARSTELLUNGEN

*A.9 Extraktionsverlauf für GalvR, GalvG und JCv**A.10 Auswirkungen der Mehrfachextraktionen mit Essigsäure (E1)**A.11 Auswirkungen der Mehrfachextraktionen mit Hydroxylaminhydrochlorid**A.12 Vergleich GalvR, GalvG, GalvT, sowie ZR, ZG, ZT und JCv und JC**A.13 Vergleich der Extraktionsergebnisse aus ICP-AES- und RFA-Messungen*

LITERATUR.....	225
-----------------------	------------

1 Einleitung und Problemstellung

In den letzten Jahrzehnten wurde die Erforschung der *Mobilität* von Schadstoffen in der Umwelt zunehmend wichtiger, weil man erkannte, dass das chemische, physikalische und toxikologische Verhalten eines Elementes von seiner chemischen Bindungsform und den Umweltbedingungen bestimmt wird. Böden und Sedimenten kommt als potentiellen Schadstoffsinken eine besondere Bedeutung für die Umwelt zu; die Eintragung von Schadstoffen kann aus der Luft, durch Niederschläge, durch Überschwemmungen des Bodens mit verunreinigtem Wasser, durch Sickerwasser aus Abfalldeponien, durch Abfälle und Altlasten oder – bei landwirtschaftlich genutzten Böden – durch belastete Düngemittel (Klärschlamm, Gülle usw.) erfolgen. Sie beeinflussen die empfindlichen chemischen, physikalischen und biologischen Gleichgewichte im Boden und verändern damit dessen Fruchtbarkeit. Wenn sie ins Grundwasser und in die pflanzliche Nahrung (und damit auch in Milch und Fleisch von Tieren) gelangen, beeinträchtigen sie die Gesundheit des Menschen. Besonders bei Kleinkindern ist auch eine Gefährdung durch eine direkte Aufnahme von kontaminiertem Boden möglich.

Muss man Entscheidungen über die Nutzungsmöglichkeiten eines Bodens treffen (z.B. als Garten, Kinderspielplatz oder Industriebaugrund), eine Abschätzung über die Grundwassergefährdung durch Sickerwasser oder einen Sanierungsvorschlag für einen belasteten Boden machen, dann reicht es nicht aus, nur die *absoluten* Schadstoffkonzentrationen zu kennen, sondern man muss auch wissen, ob diese Schadstoffe bereits mobil sind und unter welchen Bedingungen sie *mobilisierbar* sind. Die gängigen Grenz- und Prüfwerte des Bundes (z.B. BBodSchG) und der Länder sehen eine solche Differenzierung nicht vor; hier werden nur die Absolutkonzentrationen als Kriterium für die Gefährdung durch die Schadstoffe in einem Boden herangezogen. Werden die entsprechenden Werte überschritten, so sind auch Untersuchungen zur Abschätzung der Schadstoffmobilitäten vorgesehen. In Deutschland übliche Verfahren sind die Elutionsverfahren nach DIN 38414 Teil 4 (S4, Elution mit Wasser), nach DIN 19730 (Ammoniumnitratextraktion), das pH-stat-Verfahren (Obermann und Cremer, 1991), sowie der Aufschluss mit Königswasser nach DIN 38414 Teil 7 (S7). Die Informationen, die man daraus erhält, sind aber bezüglich des langfristigen Gefährdungspotentials nur begrenzt aussagekräftig.

Mehr Informationen lassen sich durch geeignete *sequentielle Extraktionen* gewinnen. Hierbei handelt es sich um eine weit verbreitete Technik zur Zuordnung von Schadstoffen zu bestimmten Phasen im Boden oder Sediment sowie zu häufigen Verbindungsklassen. Um die Ergebnisse der sequentiellen Extraktionen vergleichbar zu machen, entwickelte das für die Standardisierung zuständige Referat der EU in Brüssel (BCR, European Community Bureau of References, heute European Standards, Measurements and Testing Programme, SM&T) ein Standardverfahren für die Speziierung von Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn in Sedimenten (und Böden), im Folgenden „BCR-Schema“ genannt. Doch auch diese Methode wird, wie alle anderen gängigen Extraktionsschemata, immer wieder vor allem wegen ihrer mangelnden Selektivität und Verfälschungen der Extraktionsergebnisse durch Readsorption kritisiert.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die wissenschaftliche Untersuchung der Vorgänge bei den einzelnen Extraktionsschritten des BCR-Schemas anhand von BCR-Extraktionen, die an unterschiedlichen Proben durchgeführt wurden. Daraus soll ermittelt werden, ob die genannte Kritik generell berechtigt ist. Die Ursachen für die angeführten Mängel sollen aufgezeigt und mögliche Lösungsansätze entwickelt werden.

Dazu wurden exemplarisch zwei Bodenproben (eine davon stark mit Schwermetallen kontaminiert) sowie eine Ölschieferprobe anhand des Extraktionsschemas untersucht. Um mehr Informationen über die Vorgänge bei den einzelnen Extraktionsschritten zu erhalten und so die Gefahr von Fehlinterpretationen der Extraktionsergebnisse zu verringern, wurde eine geänderte Vorgehensweise hinsichtlich der Analytik angewandt: Es wurden nicht die *Extrakte* auf anorganische Schadstoffe untersucht, sondern die festen *Extraktionsrückstände* sowie das Ausgangsmaterial. Die Analytik beschränkte sich nicht nur auf einige wenige Metalle, sondern umfasste auch die Haupt- und Nebenelemente (Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)) sowie den Mineralbestand (Röntgendiffraktometrie). Die untersuchten Böden wurden zusätzlich in Ton- und Grobfraktionen unterteilt und jede für sich der Extraktionsfolge unterworfen.

Es stand nicht die Analytik von bestimmten Proben im Vordergrund, sondern die Untersuchung der Extraktionsmethode an sich.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war die methodische Entwicklung der sequentiellen Extraktion in Kombination mit der RFA-*Rückstands*analytik. Um die Ergebnisse mit denen der Lösungsanalytik vergleichen zu können, wurden für einen großen Teil der Proben auch die *Extraktkonzentrationen* der Elemente V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo und Pb bestimmt und eine Bilanzierung durchgeführt.

2 Speziierung und sequentielle Extraktion

2.1 Ziel der sequentiellen Extraktion

Die Mobilität und die Mobilisierbarkeit eines Schadstoffs im Boden oder Sediment sind abhängig davon, in welcher chemischen Form er vorliegt und wie er in den Boden/das Sediment eingebunden ist. Durch Änderungen der äußeren Bedingungen kann die Mobilität der Schadstoffe variieren. Änderungen von Temperatur, pH-Wert, Wassersättigung, Redoxpotential, Korngröße usw. können z.B. durch Überschwemmungen, (sauren) Regen, Pflügen oder einfach jahreszeitlich bedingt auftreten. Gelangen Bodenlösungen in die Rhizosphäre, kann eine pH-Absenkung von bis zu 2 Einheiten die Folge sein; eine Freisetzung von H^+ -Ionen erfolgt beispielsweise durch Verwitterung von Sulfiden.

Aufgrund der sehr komplexen Zusammensetzung von Böden und Sedimenten und der Tatsache, dass die meisten Schadstoffe nur als Spurenelemente vorliegen, ist es meist nicht möglich, eindeutige quantitative Zuordnungen von Schadstoffen zu allen Phasen zu machen. Die *sequentielle Extraktion* ist die einzige Routinemethode zur Speziierung von Schwermetallen in Sedimenten und Böden. Ure (1991) definiert *Speziierung* dabei allgemein als den „Prozess zur Identifizierung und Quantifizierung von verschiedenen definierten Spezies, Formen und Phasen, in denen ein Element in einem Material auftreten kann“.

Eine kleine Teilprobe (g-Bereich) des zu untersuchenden Materials wird bei der sequentiellen Extraktion nacheinander mit verschiedenen Extraktionslösungen, die für bestimmte Phasen spezifisch sind, geschüttelt. Die Schadstoffe werden dabei aus diesen Phasen oder zusammen mit den Phasen *gelöst* und dann quantifiziert. Die Speziierung erfolgt also operationell. Im Idealfall simulieren die einzelnen Extraktionsschritte Änderungen im Boden oder Sediment, die unter natürlichen Bedingungen auftreten könnten (z.B. Änderung des pH-Wertes, der Konzentrationen in der Bodenlösung, Wechsel von oxischem zu anoxischem Milieu). In der Regel fängt man mit relativ „sanften“ Lösungen an, die die Probe nicht wesentlich verändern, und endet bei harschen Prozeduren wie der Oxidation von organischer Substanz. Dadurch erhält man außer der gewünschten Speziierung noch direkte Informationen über die Mobilisierbarkeit der Schadstoffe. Bodeneigenschaften wie Packungsdichte der Bodenpartikel und Wasserwegsamkeit, die in der natürlichen Lagerung auch die Mobilität der Schadstoffe mitbestimmen, können in solchen Schütteltests nicht berücksichtigt werden.

Je nach Zielsetzung unterscheiden sich die verschiedenen Extraktionsschemata hinsichtlich der eingesetzten Chemikalien, Konzentrationen, Reaktionsbedingungen wie Extraktionszeit und Temperaturen, in der Reihenfolge der einzelnen Extraktionsschritte und den zu extrahierenden Elementen; meist werden sequentielle Extraktionen zur Speziierung von Schwermetallen in Sedimenten und Böden, aber auch zur Klärschlamm- und Abfall-Analytik durchgeführt. Viele Extraktionssequenzen sind Abwandlungen des meistgebrauchten Schemas nach Tessier et al. (1979) und sehen eine Abtrennung von Schwermetallen, die

1. austauschbar sind (an Oberflächen adsorbiert),
2. an säurelösliche Phasen gebunden sind (Carbonate),
3. an reduzierbare Phasen gebunden sind (Fe- und Mn-Oxide),
4. und an oxidierbare Phasen gebunden sind (organisches Material und Sulfide)

von der im Wesentlichen aus Silikaten, Quarz und Restoxiden bestehenden Matrix vor. Im betreffenden Schritt sollen die in Klammern angegebenen Phasen angegriffen werden. Zusammenfassungen der üblichen sequentiellen Extraktionsschemata für Metalle in Sedimenten und Böden geben Hirner (1992), Yong et al. (1993), Das et al. (1995), Tack und Verloo (1995), Hall et al. (1996), Rauret (1998) sowie Hirner (2000) und Hirner et al. (2000).

2.2 Grenzen der sequentiellen Extraktion

Die sequentielle Extraktion ist wohl die einfachste Methode zur Speziesanalytik in so komplexen Systemen wie Böden und Sedimenten. Alle Extraktionsschemata haben aber mehr oder weniger folgende Nachteile, die eine eindeutige Zuordnung von Schadstoffen zu definierten Phasen erschweren:

- Kein Extraktionsmittel ist so selektiv, dass es die Metalle wirklich nur aus der gewünschten Phase herauslöst. Besonders Sulfide und organisches Material sind oft auf verschiedene Phasen verteilt (Hirner 1992).
- Die einzelnen Phasen sind nur schlecht definiert. In Böden oder Sedimenten existieren so gut wie keine reinen Phasen.
- Besonders bei hohen Lösungskonzentrationen können bereits gelöste Elemente an anderen Phasen readsorbiert oder als schwerlösliche Verbindungen gefällt werden, so dass die Zuordnung zu den Phasen verfälscht wird (Kheboian und Bauer, 1987 (siehe dazu auch Kap. 2.3, Studien an künstlich kontaminierten Modellböden), Calmano et al., 2001). Die Schadstoffspezies kann also durch die Extraktion verändert werden.
- Ummantelungen von einzelnen Phasen (z.B. Eisenoxidummantelung von Tonpartikeln oder organische Bedeckung von Oxiden) und Aggregate müssen erst zerstört werden, wenn die innere Phase untersucht werden soll. Die gewählte Reihenfolge der Extraktionsschritte kann also das Ergebnis stark beeinflussen.
- Die Probenvorbehandlung (Homogenisierung, Trocknung, Aufbewahrung usw.) kann die Resultate der sequentiellen Extraktion verändern (Bordas und Bourg, 1998, Allen, 1989). Verzichtet man auf eine Vorbehandlung, d.h. setzt man feldfrische Proben ein, so überwiegen Fehler durch Inhomogenität der Einzelproben die Nachteile, die durch Trocknung bewirkt werden, in der Regel deutlich (Tessier et al., 1979, Davidson et al., 1999, Breward und Peachey, 1983).
- Die Abtrennung der Lösungen von der festen Phase ist problematisch. Sowohl Filtration als auch Zentrifugation mit anschließender Dekantation bereiten Probleme, da der

jeweils restliche Feststoff vollständig für den folgenden Extraktionsschritt zur Verfügung stehen muss.

Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion sind also, so genau die einzelnen Messungen auch ausgeführt werden, nur qualitativ, nie wirklich quantitativ. Die Beschreibung der einzelnen Extraktionsschritte durch die Arbeitsanweisung (wie z.B. „reduzierbare Phase“) ist korrekter als die durch die wichtigsten Phasen, die angegriffen werden sollen („Fe- und Mn-Oxide“), denn es können im selben Schritt auch andere Probenbestandteile mitgelöst werden. Trotzdem werden im Folgenden beide Bezeichnungsarten synonym verwendet, weil die Zuordnung eines Extraktionsschrittes zu einer bestimmten Phase anschaulicher ist.

2.3 Sequentielle Extraktion nach dem BCR-Schema

1993 stellte das für die Standardisierung zuständige Referat der EU in Brüssel (BCR, European Community Bureau of References, heute European Standards, Measurements and Testing Programme, SM&T) ein Standardverfahren für die Speziierung von Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn in Sedimenten vor; es wird üblicherweise auch auf Böden angewendet. Mittlerweile sind auch Sedimente, deren Extraktgehalte zertifiziert sind, erhältlich (CRM 601: Quevauviller et al., 1994 und 1997; BCR-701: Pueyo et al., 2001; S33, CRM 483: Rauret und López-Sánchez, 2001).

Auch dieses Schema hat Ähnlichkeit mit dem von Tessier et al. (1979); es umfasst aber nur 3 Schritte (Ure et al., 1993). In Abbildung 2.1 ist der Verlauf der Extraktion dargestellt. Der Schritt E4 (Aufschluss des Rückstandes von E3) ist im Originalschema nicht vorgesehen, wird aber häufig an die Extraktion angeschlossen, um eine Bilanzierung der extrahierten Metallgehalte durchführen zu können.

Die Reduktion mit Hydroxylaminhydrochlorid unter diesen Bedingungen soll *amorphe* Eisen- und Manganoxide angreifen, gut kristalline nicht. Da die Übergänge fließend sind und auch die Korngröße einen wichtigen Einfluss auf die Extrahierbarkeit hat, ist diese Unterscheidung sehr diffus.

Um Readsorption und Fällungsreaktionen zu minimieren, wurden besonders niedrige pH-Werte sowie kleine Lösungsmittel:Feststoff-Verhältnisse (L/S) gewählt (1 g Sediment auf 40 bzw. 50 mL Extraktionslösung). Letzteres kann besonders bei wenig kontaminierten Proben zu Problemen bei der Lösungsanalytik durch zu niedrige Konzentrationen führen. Die Extraktionszeit ist mit etwa 16 h pro Schritt deutlich länger als beim Tessier-Schema, damit eine Gleichgewichtseinstellung gewährleistet ist. Um die Lösungsanalytik mit ICP-Methoden nicht durch große Mengen Metallkationen zu erschweren, wurden Extraktionsmittel ohne solche Kationen gewählt.

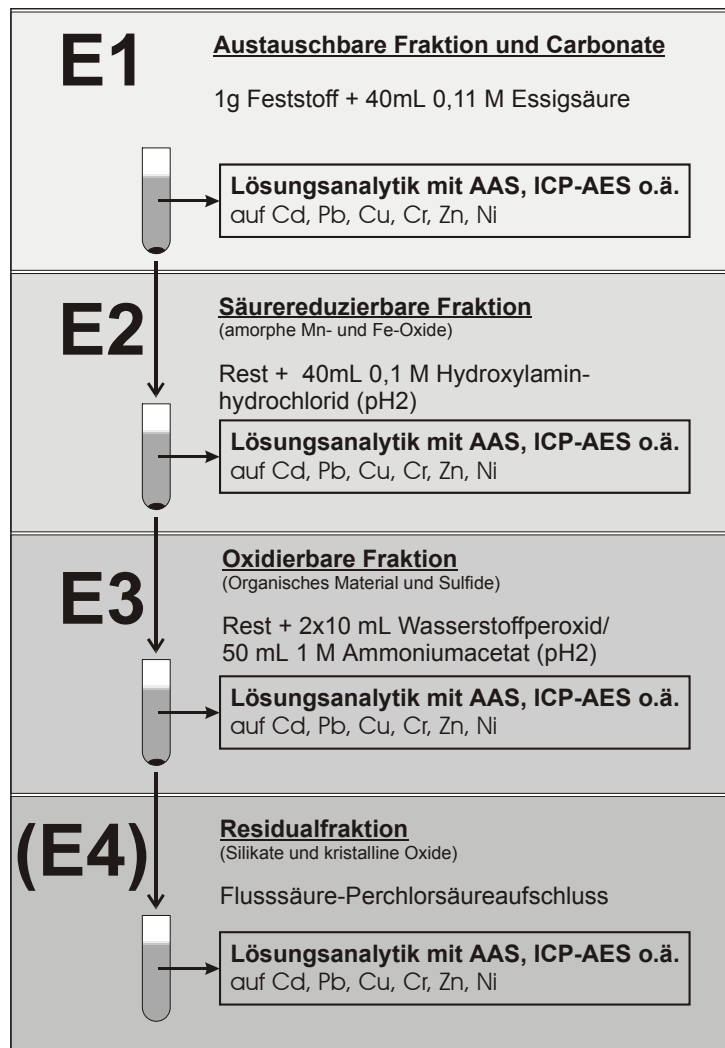


Abbildung 2.1 BCR-Extraktion nach Ure et al. (1993)

Das Schema wurde seit seinem Bestehen häufig kritisiert: Durch Studien, die mit aus künstlich kontaminierten Einzelkomponenten zusammengestellten Modellböden durchgeführt wurden, sollte gezeigt werden, dass die Selektivität der Extraktionen nicht groß ist und Readsorption ein großes Problem darstellt (Whalley und Grant, 1994, Coetzee et al., 1995). Da die in den Versuchen eingesetzten Böden und Sedimente sich nicht im Gleichgewicht befinden *können*, muss eine Umverteilung der Elemente auf die unterschiedlichen Phasen erfolgen. Überkrustungen, Konkretionen usw. treten in Modellböden oder -sedimenten nicht auf, in natürlichen sind sie die Regel. Inwieweit also so gewonnene Ergebnisse auf natürliche Proben übertragbar sind und ob sie für eine stichhaltige Kritik am Extraktionsschema taugen, ist mehr als fraglich. Auch Hornburg und Brümmer (1983) sind der Meinung, dass Untersuchungen von mit Schwermetalllösungen versetzten Böden keine relevanten Aussagen zum Verhalten von Schwermetallen in natürlichen Böden zulassen, da nach der Schadstoffeinbringung oft Jahre bis Jahrzehnte bis zur Einstellung des Gleichgewichts vergehen. Bringt man die Böden nicht so stark aus dem Gleichgewicht, sind die Umverteilungsreaktionen auch nicht so gravierend: Belzile et al. (1989) setzten den Extraktionslösungen der Tessier-Extraktion kleine Schwermetallmengen (in der Größenordnung, die bei Kontrolleextraktionen aufgetreten waren) zu. Sie konnten zeigen, dass zwar Readsorptionseffekte auftreten, diese aber die Gesamtaussage der

Extraktion nicht verfälschen. Gaben sie aber um mehrfach höhere Mengen an Metallen zu, so traten deutliche Effekte auf: Durch Komplexbildner in der Lösung kann eine gewisse Menge an Ionen in Lösung gehalten werden; ist ihre Kapazität überschritten, treten deutliche Adsorptions- oder Fällungsreaktionen auf. Kim und Fergusson (1991) verglichen die Freisetzung von Cd aus künstlich kontaminierten Einzelphasen mit aus diesen Phasen und zusätzlich 40% SiO₂ gemischten Modellböden und erhielt sehr gute Übereinstimmung im Extraktionsverhalten.

Ure et al. (1993) geben an, dass bei unkontaminierten Proben Probleme bei der Lösungsanalytik auftreten, da die instrumentellen Nachweisgrenzen dann häufig unterschritten werden. Die bei den Extraktionen eingesetzten Probenmengen von 1g Trockensediment- bzw. Boden sind sehr gering. Davidson et al. (1999) konnten zeigen, dass der Einsatz einer größeren Probenmenge (bei gleichem fest:flüssig-Verhältnis) die Genauigkeit der Extraktion erhöhen kann. Kein Kritikpunkt ist die Reproduzierbarkeit der Methode (López-Sánchez et al., 1993, Ure et al., 1993, Davidson et al., 1994). Die Wiederfindungsrate zusammen mit einem Totalaufschluss als 4. Schritt ist sehr hoch (z.B. Coetzee et al., 1995, Marin et al., 1997).

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten sequentiellen Extraktionen wurden prinzipiell nach dem BCR-Extraktionsschema durchgeführt. Da jedoch die festen Rückstände mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und Diffraktometrie untersucht werden sollten, war es nötig, statt jeweils 1 g Probenmaterial pro Extraktion 10 g einzusetzen, denn diese Mengen werden zur Herstellung einer RFA-Pulverpresstablette und einer Pulverschüttprobe für die Diffraktometrie benötigt. Die L/S-Verhältnisse sowie die weiteren Extraktionsbedingungen wurden beibehalten. Es wurden jeweils 3 parallele Ansätze á 10 g extrahiert: An einem Ansatz wurde nur Schritt 1 durchgeführt, an dem zweiten die Schritte 1 und 2 und am letzten die vollständige Extraktion bis einschließlich Schritt 3 (s. Abbildung 5.2). So standen Rückstände von jedem Untersuchungsschritt zur Verfügung.

2.4 Weitere Möglichkeiten der Speziesbestimmung

Die nasschemische Trennung durch sequentielle Extraktion mit anschließender Analytik der Extraktgehalte ist das am häufigsten verwendete Verfahren in der Metall-Speziierung von Böden und Sedimenten. Dabei sind für die Analytik im Prinzip alle Nachweisreaktionen, die eine genügend hohe Nachweiskraft und Selektivität besitzen, anwendbar (Hirner et al., 2000). Instrumentelle Analysenmethoden, die eine Speziierung von Elementen *direkt* an natürlichen Feststoffen ohne vorhergehende chemische Abtrennung ermöglichen, sind meist sehr aufwändig.

Eine relativ einfache Methode stellt die *Röntgendiffraktometrie* dar, durch die die mineralischen Bestandteile der Probe ermittelt werden können. Sie erlaubt aber nur die Identifizierung von Haupt- und Nebenbestandteilen und ist daher und aufgrund der häufig variablen Zusammensetzung mineralischer Phasen für eine Speziierung von Spurenelementen nicht geeignet.

Auch die *Photoelektronen-Spektroskopie* (ESCA, electron spectroscopy for chemical analysis) und die *Augerelektronen-Spektroskopie* haben den Nachteil, dass sie für die Spurenelementanalytik zu unempfindlich sind (Hirner et al., 2000).

Die *hochauflösende Röntgenabsorptions-Spektrometrie* (EXAFS, extended X-ray absorption fine structure und XANES, X-ray absorption near edge (fine) structure), kann zwar Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse einzelner Elemente geben, ist aber sehr aufwändig und nur in wenigen Analysenlaboratorien verfügbar, da zur Anregung in der Regel Synchrotronstrahlung benötigt wird (Hahn-Weinheimer et al., 1995). Welter et al. (1999) und Calmano et al. (2001) beispielsweise konnten mit XANES und EXAFS verschiedene Blei-Spezies (u.a. PbO , PbCO_3 , PbSO_4) in stark mit Blei kontaminierten Böden nachweisen, Bostick et al. (2001) führten EXAFS-Untersuchungen an Bodenproben zur Identifizierung und Quantifizierung von Zn-Spezies durch.

Relativ häufig wird die *Elektronenmikroskopie* (meist SEM, scanning electron microscopy) in Kombination mit einem *Elektronenstrahl-Mikrosonden-Analysator* (EMA) zur Speziierung eingesetzt. Dabei werden einzelne Partikel der Probe mikroskopisch identifiziert und der Elementgehalt dieser Partikel mit der Sonde bestimmt. Die Messungen an einzelnen Teilchen können zwar relativ genau durchgeführt werden, um aber Informationen über die gesamte Probe zu gewinnen, müssen sehr viele Teilchen betrachtet werden; eine quantitative Speziierung ist so nicht möglich. Aber auch in qualitativer Hinsicht können Probleme auftreten: Beispielsweise kann herausgefunden werden, dass ein Metall mit organischem Material assoziiert ist; über die tatsächlich vorliegenden Verbindungen (z.B. Organometall- oder Koordinationsverbindungen) kann trotzdem keine Aussage gemacht werden. Heron et al. (1994), Hiller und Brümmer (1995, 1997), Baffi et al. (1998), Dodd et al. (2000), Welter et al. (1999) und Calmano et al. (2001) zum Beispiel benutzten SEM-EDX-Systeme (EDX = energy dispersive electron probe) für die Zuordnung von Sedimenten zu bestimmten Feststoff-Phasen. Billon et al. (2001) kombinierten ein optisches Mikroskop mit einer *Raman*-Mikrosonde zur qualitativen Identifizierung von Sedimentphasen.

Sun und Doner (1996) untersuchten die Bindungsstrukturen von Arsenat und Arsenit auf künstlich mit diesen Verbindungen kontaminiertem Goethit mittels *Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometrie* (FTIR). Die Anwendung der Methode auf (viel komplexere) natürliche Boden- oder Sedimentproben wird allerdings nicht diskutiert.

Zur Untersuchung metallorganischer Komponenten ist meist deren Abtrennung von der Matrix nötig. Wichtig ist hierbei, dass der Analyt durch die Separierung nicht verändert wird. Die Analytik der Extrakte kann durch die Kombination von chromatographischen Trennmethode(n) wie Gaschromatographie (GC) oder Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und Detektion durch gängige Analysenmethoden wie Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS), Atomemissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) o.ä. erfolgen (Furchtbar, 1996).

Eine weitere Methode zur Speziesbestimmung von Metallen in Böden und Sedimenten stellt die Durchführung von thermodynamischen Modellrechnungen dar. Vergleiche zwischen realen Extraktgehalten und berechneten Gehalten weichen aber meist mehr oder weniger stark voneinander ab, da die natürlichen Systeme sehr viel komplexer sind als dies theoretisch si-

muliert werden kann, die in den Programmen benutzten Gleichgewichtskonstanten und die gemessenen Eingabedaten relativ ungenau sind und die Kinetik von Reaktionen nicht in die Programme mit einbezogen wird (Tack und Verloo, 1995). Literaturangaben zu den Programmen GEOCHEM, SOILCHEM, MINTEQ2 und MINTEQL sind in dem Artikel von Tack und Verloo (1995) zu finden; Coetzee et al. (1995) z.B. benutzten MINTEQA2, Billon et al. (2001) MINTEQL⁺.

3 Mineralische und organische Bestandteile von Böden und Sedimenten

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in der Untersuchung von Böden. Daher werden in diesem Kapitel die wichtigsten in Böden vorkommenden Minerale und organischen Inhaltsstoffe kurz charakterisiert. Viele der hier beschriebenen Phasen sind auch Bestandteile von Sedimenten und Sedimentgesteinen wie dem Ölschiefer, der ebenfalls Gegenstand der Untersuchungen war. Besonderer Wert wird auf die Minerale gelegt, die in den vorliegenden Proben vorhanden sind. Die Literaturstellen, aus denen die wesentlichen Informationen über die Bodenbestandteile stammen, sind neben Schachtschabel et al. (1998) Drees et al. (1989) für Kap. 3.1.1, Schwertmann und Taylor (1989) für Kap. 3.1.2, Mc Kenzie (1989) für Kap. 3.1.3, Pa Ho Hsu (1989) für Kap. 3.1.4, Milnes und Fitzpatrick (1989) für Kap. 3.1.5 und 3.2.3, Schulze (1989) sowie Jander und Blasius (1979) für Kap. 3.2, Huang (1989) für Kap. 3.2.2, Doner und Lynn (1989) für Kap. 3.3 und 3.4, Lindsay et al. (1989) für Kap. 3.3.2, Hirner et al. (2000) und Oades (1989) für Kap. 3.5.

Von den Eigenschaften der Boden- und Sedimentbestandteile ausgehend wird außerdem versucht, die Wirkung der einzelnen Extraktionsschritte der sequentiellen Extraktion nach dem BCR-Schema zu erklären.

Böden stellen ein Gemisch aus vielen Phasen dar: Mineralpartikel von unterschiedlicher Art und Größe, organische Bestandteile, Bodenlösung und Bodenluft. Sie sind keine kompakte, homogene Materie, sondern physikalisch und chemisch sehr uneinheitlich. Sedimente dagegen werden meist langsam und mehr oder weniger gleichmäßig abgelagert, wodurch sie homogener als Böden sind; dies trifft auch auf die aus den Sedimenten entstandenen Sedimentgesteine zu.

Die Metalle und Metalloide in Boden und Sediment sind auf die verschiedenen Phasen verteilt: Sie können gelöst sein, einen festen Bestandteil von Mineralphasen darstellen, an Oberflächen von Mineralen und organischer Materie adsorbiert sein und sich z.B. als leichtflüchtige Organometallverbindung in der Gasphase befinden. Wie diese Verteilung für ein bestimmtes Metall(oid) aussieht, hängt von vielfältigen Faktoren ab wie: Adsorptionseigenschaften der Bodenbestandteile, pH-Wert, Redoxpotential, Wassergehalt, Menge und Zusammensetzung der Bodenluft, Aktivität von Mikroorganismen, Gehalt an komplexierenden Agentien, Gleichgewichts- oder Nichtgleichgewichtszustand des Bodens oder Sediments und nicht zuletzt von den Eigenschaften des Metallions selbst.

In Tabelle 3.1 sind in Böden vorkommenden Minerale nach ihren Stabilitäten in pedogenen Umweltbedingungen geordnet (von oben nach unten sinkende Stabilität). Viele Faktoren, wie Kristallinität und konkrete Verwitterungsbedingungen können die Reihenfolge beeinflussen; als grober Maßstab für die Verwitterungsbeständigkeit ist die Liste jedoch hilfreich.

Tabelle 3.1 Stabilität von Bodenmineralen
(nach Allen und Hajek, 1989)

<i>Primärminerale</i>	<i>Sekundärbildungen</i>
Zirkon	Gibbsit
Rutil	Hämatit
Quarz	Kaolinit
Muskovit	pedogener Chlorit
Mikroclin	Smectit
Orthoklas	Vermiculit
Na-Plagioklas	Illit
Ca-Plagioklas	Calcit
Hornblende	Gips, Pyrit
Chlorit	Halit
Biotit	
Olivin	

3.1 Oxide und Hydroxide

Die wichtigsten in Böden vorkommenden Oxide (und Hydroxide, Oxidhydroxide) sind die der Elemente Si, Al, Fe, Mn und Ti, wobei der Quarz meist den Hauptanteil ausmacht. Die Al-, Fe- und Manganoxide sind in der Regel durch Verwitterung aus primären Gesteinen, meist Silikaten, entstanden.

3.1.1 Siliciumoxide

Das wichtigste Siliciumoxid ist der Quarz; andere Minerale wie Cristobalit oder Opal kommen in Böden wesentlich seltener vor.

Quarz (SiO_2 , $\rho = 2,65 \text{ g/cm}^3$, Härte 7 (Mohs-Skala von 1 bis 10), meist farblos – weiß) besteht aus SiO_4 -Tetraedern. Jeder Sauerstoff gehört zu 2 Tetraedern, ist also an zwei Si gebunden, so dass eine vollständige Vernetzung zu einer Gerüststruktur vorliegt. Diese bewirkt eine sehr hohe Beständigkeit gegenüber Verwitterung und ist der Grund dafür, dass der größte Teil des Bodenquarzes aus zerkleinerten, u.U. weit transportierten Resten des Muttergesteins besteht; nur wenig ist durch chemische Verwitterung des Ausgangsgesteins entstanden. Daher ist der größte Quarzanteil in Böden fast immer in der Sand- und Siltfraktion zu finden.

Quarz ist in der Regel sehr rein. Verunreinigungen durch Al, Ti, Fe, Na, K, Mg, Ca, H oder H_2O usw. sind aber möglich und für die Farbe einiger Varietäten wie Rosenquarz, Rauchquarz usw. verantwortlich. Oft sind Quarzkörner von Aluminium- oder Eisenoxiden ummantelt.

Seine Löslichkeit in Wasser ist über einen pH-Bereich von 2 bis 8,5 nahezu konstant niedrig (3 – 7 mg/L bei pH 7), bei frisch gemahlenen Proben ist sie etwas höher (37 mg/L). Oberhalb von pH 9 steigt die Löslichkeit stark an; die in der Lösung vorliegenden niedermolekularen Kieselsäuren altern rasch, d.h. sie kondensieren zu Polykieselsäuren (Hollemann und Wiberg, 1976). Die Oberflächen von Quarz sind wenig hydratisiert, tragen nur wenig Ladung und sind

relativ schlechte Adsorbenten. Eine deutliche Freisetzung von Schwermetallen aus dem Quarz durch die BCR-Extraktion ist also nicht zu erwarten.

3.1.2 Eisenoxide

Als Eisenoxide sollen hier nicht nur die Oxide in eigentlichem Sinne, sondern auch deren Hydrate bezeichnet werden.

Eisenoxide sind neben Siliciumdioxid die am meisten verbreiteten Oxide in Böden und geben ihnen oft ihre charakteristische braune oder rote Farbe. In der Regel entstehen sie durch Verwitterung eines Primärgesteins (z.B. eisenhaltiger Silikate), die das Eisen als zweiwertiges Kation in Lösung bringt. Durch Oxidation mit atmosphärischem Sauerstoff entstehen Fe^{3+} -Ionen, die in der Lösung zu schlecht löslichen Eisen(III)-Oxiden hydrolysieren. Auch die direkte Oxidation des zweiwertigen Eisens im Gestein durch sauerstoffhaltige Lösungen ist möglich. Bestimmte Bakterien können (z.T. auch aus sehr sauren) Fe^{2+} -haltigen Bodenlösungen Eisen(III)-Oxide ausfällen, andere können durch Oxidation Liganden, die das Eisen(III) komplex in Lösung halten, zerstören, so dass hierdurch ein Ausfallen von Eisenoxiden bewirkt wird. Die Fällung, auf welchem Wege sie auch abläuft, führt meist zu nur schlecht kristallisierten Oxiden, die häufig als sehr kleine Partikel mit einer entsprechend großen Oberfläche oder als Ummantelungen anderer Bodenpartikel (anorganische wie auch organische, z.B. auch Bakterien oder Algen) vorliegen. Häufig bestehen die Niederschläge aus Ferrihydrit, einem Eisenoxid, dessen Struktur nur eine Nahordnung aufweist, und das daher oft auch als amorph bezeichnet wird, obwohl es das im strengeren Sinne nicht ist.

Neben den amorphen Eisenoxiden sind der Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$, $\rho = 4,26 \text{ g/cm}^3$) und der Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\rho = 5,26 \text{ g/cm}^3$) die am meisten in Böden verbreiteten Eisenoxide. Die Eisen(III)-Ionen sind in ihnen von jeweils 6 O^{2-} und/oder OH^- -Ionen umgeben. Bis zu einem Drittel des Eisens im Goethit und einem Sechstel im Hämatit kann isomorph durch andere Ionen, besonders Al^{3+} , aber auch Ni-, Ti-, Mn-, Co-, Cr-, Cu- oder Zn-Ionen ersetzt sein, was aber keine nennenswerte permanente Ladung im Inneren des Oxids bewirkt. Bei der Fällung der Eisen- (und auch der Mangan-) Oxide werden diese Ionen sowie As(V)-Ionen (Arunachalam et al., 1996, Gleyzes et al., 2001) mitgerissen oder diffundieren erst später in das Mineral, so dass die Oxide oft hohe Schwermetallkonzentrationen besitzen. Die Diffusion von zuvor adsorbierten Metallionen in das Innere des Kristalls ist ein langsamer, Monate dauernder Prozess (Helios-Rybicka und Förstner, 1986), der eine Immobilisierung bewirkt; die Diffusionsrate nimmt mit zunehmendem Ionenradius ab, so dass z.B. Zn^{2+} -Ionen langsamer als die kleineren Ni^{2+} -Ionen diffundieren (Hirner et al., 2000). Hiller und Brümmer (1995) konnten mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (EMA) zeigen, dass die Schwermetallkonzentrationen im Inneren von Eisen- und Manganoxidkonkretionen höher als in den Randbereichen sind.

Sinkt der pH-Wert unter 3 (was in Böden nur extrem selten natürlich auftritt), können die Eisenoxide in Lösung gehen:



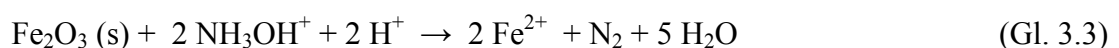
Tessier et al. (1979) vermuten, dass schon bei $\text{pH} < 5$ ein Teil der Oxide, abhängig von Partikelgröße und Kristallinität, gelöst wird. Es ist also möglich, dass im ersten Extraktionsschritt der BCR-Extraktion ($\text{pH} 2,9$) zumindest ein kleiner Teil der Schwermetalle, die sich in den Eisen- und Manganoxiden befinden, bereits mobilisiert werden kann. Die in der Lösung befindlichen Eisen- und /oder Mangankonzentrationen müssten dann aber deutlich höher als die entsprechenden Spurenelementkonzentrationen sein.

Bei höheren pH-Werten sind die Oxide nur sehr schlecht löslich, wobei die Löslichkeit von Goethit und Hämatit noch schlechter als die von Ferrihydrit und amorphen Eisenoxiden ist. Unter *reduzierenden* Bedingungen ist eine Mobilisierung des Eisens hingegen leicht möglich gemäß:



Sobald im Boden zu wenig Sauerstoff für aerobe Bodenorganismen zur Verfügung steht, kann diese Reaktion ablaufen. Viele verschiedene Mikroorganismen, hauptsächlich anaerobe Bakterien, sind in der Lage, Eisenoxide in Böden zu reduzieren. Wenn ein Boden sehr feucht und kompaktiert ist, kann ein reaktives Eisenoxid wie Ferrihydrit innerhalb weniger Tage oder Wochen aufgelöst werden. Grobkristalliner Hämatit wird unter diesen Bedingungen kaum angegriffen.

Fe(II) -Ionen sind wesentlich besser löslich als Fe(III) -Ionen und können so mit der Lösung im Boden transportiert (und an anderer Stelle wieder ausgefällt) werden. Auf dieser Eigenschaft der Eisenoxide beruht der zweite Schritt der sequentiellen Extraktion nach dem BCR-Schema (und ähnlich auch in vielen anderen Schemata): Der Boden wird mit einer 0,1 M Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, auch Hydroxy-Ammoniumchlorid) versetzt und geschüttelt. Die Lösung bewirkt eine mehr oder weniger selektive reduzierende Auflösung der *amorphen* Eisenoxide (Gl. 3.3 nach Bermond et al., 1998)

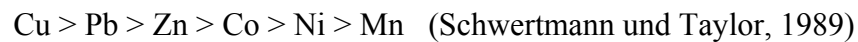


und damit eine Freisetzung der in ihnen enthaltenen Schwermetallionen. Nach Zeien und Brümmer (1991) besteht bei Anwendung von Hydroxylaminhydrochlorid zur Reduktion von Eisenoxiden die Gefahr, dass es zu Rückfällung von Fe-Verbindungen und Readsorption von Cu und Pb kommen kann, da dieses System nur wenig Pufferkapazität besitzt und durch Protonenverbrauch der pH-Wert ansteigt. Daher ist der bei der BCR-Extraktion vorgesehene niedrige pH-Wert von 2 günstig: Es stehen viele Protonen zur Verfügung und gleichzeitig wird die Adsorption der freigesetzten Kationen auf anderen Festkörperoberflächen erschwert. Sind die Oxidpartikel mit organischen Substanzen überzogen (s.u.), kann dadurch die reduktive Lösung verhindert werden.

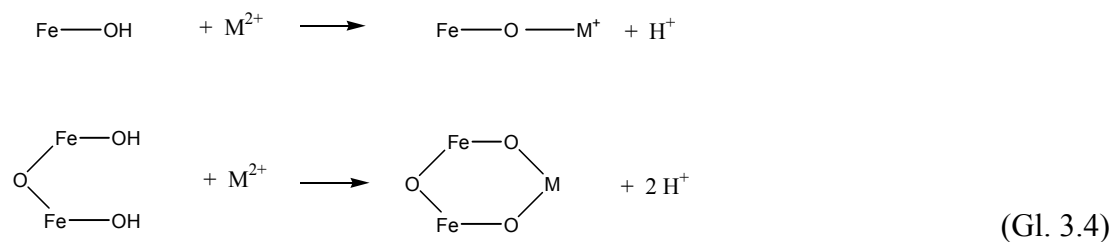
Bei Anwesenheit von Wasser ist die Oberfläche der Eisenoxide komplett hydroxyliert, d.h. es befinden sich dort Fe-OH-Gruppen, die durch Adsorption oder Desorption von Protonen *Oberflächenladungen* bilden können. Vorzeichen und Höhe dieser Ladung werden durch die Elektrolytkonzentration, die Valenz der Ionen in der Gleichgewichtslösung sowie ganz we-

sentlich vom pH-Wert der Lösung bestimmt. Die Oberflächenladung wird durch eine entsprechende Menge Anionen oder Kationen, die sich in der Lösung in der Nähe der Oxidoberfläche aufhalten, ausgeglichen. Diese Ionen sind durch Coulomb'sche Wechselwirkung relativ schwach an das Oxid gebunden, sie sind *unspezifisch* sorbiert. Beispiele hierfür sind Alkalkationen, Chlorid- und Nitrationen.

Andere Ionen können direkt kovalent an die O- bzw. OH-Gruppen gebunden werden (*spezifische Adsorption*, Chemisorption). Die spezifische Adsorption von Schwermetallionen steigt in der Regel mit der Fähigkeit, Hydroxy-Komplexe ($M^{2+} + H_2O \rightarrow MOH^+ + H^+$) zu bilden. Die Selektivität für die Adsorption an Goethit nimmt in der folgenden Reihenfolge ab:



Ein ähnliches Adsorptionsverhalten ist auch für die anderen Eisenoxide zu erwarten; für den Hämatit sind lediglich die Positionen von Cu und Pb vertauscht. Die Struktur der Oberflächenkomplexe ist nicht völlig bekannt. Man nimmt an, dass es sich um einzählige und vorwiegend zweizählige Komplexe handelt:



Mit steigendem pH-Wert nimmt die Adsorption von Kationen zu, wobei für jedes der Elemente ein bestimmter pH-Bereich, bei dem der Anstieg besonders steil ist, charakteristisch ist. Für Cu liegt er bei etwa pH 3 – 5,5, für Mn bei 5,5 – 7, die Bereiche für die Elemente Pb, Zn, Co und Ni liegen in dieser Reihenfolge zwischen diesen Werten (für Goethit). Unterhalb von pH 3 sind nur sehr geringe Schwermetallmengen an die Eisenoxide adsorbiert.

Dieses Verhalten wird bei der sequentiellen Extraktion nach dem BCR-Schema ausgenutzt: Im ersten Schritt wird der Boden oder das Sediment mit 0,11 M Essigsäure (pH 2,9) versetzt. Dies bewirkt eine weitgehende Desorption der Metallkationen von den Eisenoxid- (und anderen) Oberflächen. Damit dies auch wirklich funktioniert, darf der pH-Wert während der Reaktionszeit jedoch nicht wesentlich ansteigen, denn dann ist weder eine vollständige Desorption gewährleistet, noch kann man ausschließen, dass große Anteile der gerade desorbierten Kationen wieder readsorbieren. Besonders für die Ionen von Cu und Pb reicht hierzu schon ein relativ kleiner pH-Anstieg von 0,5 aus. Andererseits darf die Lösung auch nicht so sauer sein, dass die Eisenoxide angelöst werden. Als schwache Säure ist die Essigsäure aufgrund ihrer pH-Wert puffernden Wirkung also wesentlich besser als eine starke Säure zur Desorption von Schwermetallkationen geeignet. Außerdem sind die Acetationen relativ gute Liganden, die die gelösten Schwermetalle als Komplexe in Lösung halten und so einer Readsorption entgegenwirken.

Wenn die Lösungen genug Zeit haben, um in Mikroporen zu diffundieren (s.o.), erfolgt die Adsorption auch dort. Eine Extraktion dieser Schwermetalle ist dann, auch mit starken Säuren, oft schwierig.

Unterhalb von pH 8,6 etwa tragen die Eisenoxide eine positive Oberflächenladung und können As-Oxyanionen gut adsorbieren (Gleyzes et al., 2001). Auch andere Anionen wie Phosphat, Silikat, Molybdat, Chromat, Selenat, Sulfat und organische Anionen können chemisorbiert werden. Hier werden vorwiegend Oberflächen-OH- und -OH₂-Liganden des Fe durch diese Anionen verdrängt (Obermann und Cremer, 1991). Der Zusammenhang zwischen adsorbierter Menge und pH-Wert ist hier sehr stark vom jeweiligen Ion abhängig. Von einigen Ausnahmen abgesehen sinkt die Menge an adsorbierten Anionen jedoch mit steigendem pH-Wert ab. Auf die Desorption von Anionen wie Molybdat- und Arsenationen ist der 1. BCR-Schritt also nicht zugeschnitten und soll es auch gar nicht sein.

Zu den *organischen* Stoffen, die an die Oxidoberflächen sorbiert werden können, zählen unter anderem die Huminstoffe wie Humin- und Fulvosäuren. Hier erfolgt die Verknüpfung nicht nur über die Carboxylgruppen, sondern auch über Wasserstoffbrücken, so dass diese Makromoleküle an mehreren Stellen an die Oberfläche gebunden sind und diese sehr dicht umgeben. Auch die im ersten BCR-Extraktionsschritt eingesetzten Acetationen können sorbiert werden und behindern auf diese Weise zusätzlich die Readsorption von Metallionen.

3.1.3 Manganoxide

Auch hier werden die eigentlichen Oxide und die Oxid-Hydrate vereinfachend unter dem Oberbegriff „Manganoxide“ zusammengefasst.

Manganoxide entstehen, wenn manganhaltige Silikate unter aeroben Bedingungen Mn²⁺-Ionen freisetzen, die dann überwiegend als schwarzbraunes bis schwarzes, schwerlösliches Mangan(IV)-Oxid gefällt werden. Ähnlich wie bei den Eisenoxiden entstehen dadurch oft Überkrustungen, Konkretionen u.Ä.

Obwohl Mn(II) bei Anwesenheit von Sauerstoff und pH-Werten > 4 thermodynamisch instabil ist gemäß



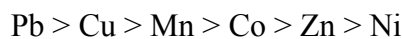
läuft die Reaktion normalerweise nur sehr langsam ab, es sei denn, die Oxidation erfolgt auf biologischem Weg durch Bakterien und Pilze. Bei der Fällung von MnO₂ können z.B. As-, Fe(III)-, Pb-, Bi-, Tl-, Cd- und Zn-Ionen mitgerissen und fest in die Struktur eingebaut werden (Arunachalam et al., 1996).

Wie die Eisenoxide sind auch Manganoxide aus Oktaedern aus O- oder OH-Ionen, in deren Zentrum sich das Metallion befindet, aufgebaut. Die Strukturen der einzelnen Manganoxide unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Art der Verknüpfung dieser Oktaeder. In Böden treten fast ausschließlich Manganoxide mit vierwertigem Mangan auf. Vielfach sind aber auch Mn²⁺- und Mn³⁺-Ionen in die Strukturen eingebaut; der Ladungsausgleich wird dann durch Kationen der Metalle Li, Na, K, Ca, Ba, Al und Fe bewirkt. In Böden sind die Oxide

meist amorph, also mittels Diffraktometrie nicht identifizierbar. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit sind sie oft mit Eisenoxiden vergesellschaftet. Da MnO_2 die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) katalysiert, sind häufig Fe-Oxid-Konkretionen auf Manganoxiden anzutreffen.

Mangan(IV)-Oxide sind mikrobiell reduzierbar; durch die Reduktion wird das Mangan mobil. Hydroxylaminhydrochlorid (Schritt 2 BCR) löst die *amorphen* Mn(IV)-Oxide. Da sie gegenüber Eisenoxiden leichter reduzierbar, also auch schwerer oxidierbar sind, besitzen sie im redoxomorphen Milieu eine höhere Mobilität. Mangan ist ein für Pflanzen und Tiere essentielles Element, unter sauren, reduzierenden Bedingungen können aber aus manganoxidreichen Böden leicht für diese Lebewesen toxische Mengen an Mangan freigesetzt werden.

Auch die Manganoxide besitzen eine pH-abhängige Oberflächenladung; der Ladungsnullpunkt (d.h. der pH-Wert, bei dem die Anzahl der positiv geladenen funktionellen Gruppen an der Oberfläche gleich der Anzahl der negativ geladenen ist) ist mit 1,5 – 4,6 wesentlich kleiner als der der Eisenoxide (7 – 9). Bei bodenüblichen pH-Werten besitzen die Manganoxide also eine hohe negative Oberflächenladung, was die Adsorption von Kationen begünstigt. Schwermetallionen werden in der Regel in der Reihenfolge



adsorbiert; besonders bei niedrigem pH-Wert ist die Adsorption von Anionen wie MoO_4^{2-} begünstigt.

Einen Sonderfall stellt das Kobalt dar. Das Ausmaß, mit dem dieses Element oft in Manganoxiden angereichert ist (manchmal fast 100% des Boden-Kobalts) lässt sich durch Adsorption allein nicht erklären. Hier erfolgt nach der Adsorption der Co^{2+} -Ionen innerhalb von wenigen Wochen eine teilweise Oxidation zu Co^{3+} , das dann Mn-Ionen im Kristall ersetzt. Dieses fest in die Struktur eingebaute Kobalt ist dann nicht mehr leicht desorbierbar. Bei Anwesenheit schon moderater Manganoxids Mengen kann dies Probleme bei der Kobaltversorgung der Pflanzen verursachen.

Zusammenfassend lassen sich die Eigenschaften der Eisen- und Manganoxide folgendermaßen beschreiben:

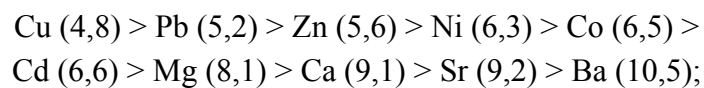
Die hohe Adsorptionsfähigkeit in Verbindung mit ihren großen Oberflächen (bis $300 \text{ m}^2/\text{g}$, Šurija und Branica, 1995) sowie die Fähigkeit, viele „Fremdionen“ in die Struktur einzubauen, machen diese Oxide zu Senken für Schwermetallkationen (Cu, Pb, V, Zn, Co, Cr, Ni), anorganische (Silikate, Phosphate, Molybdate) sowie organische Anionen und Moleküle (Humin- und Fulvosäuren, Citrate, Biozide usw.). Schadstoffe, die durch Kopräzipitation oder Diffusion in die Oxide gelangt sind, sind zwar weniger rasch mobilisierbar, bilden aber ein wichtiges Reservoir. Bei Änderung der Umwelteinflüsse können sie freigesetzt werden und stellen daher eine potentielle Gefährdung dar.

3.1.4 Aluminiumoxide

Wasserfreie Aluminiumoxide kommen in Böden praktisch nicht vor; das häufigste Aluminiummineral hier ist der Gibbsit ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$). In jeweils 2 Schichten von dichtest gepackten OH^- -Ionen sind 2/3 aller oktaedrischen Lücken mit Al^{3+} -Ionen besetzt; über H-Brücken sind die einzelnen Schichten miteinander verknüpft. Gibbsit entsteht, wenn bei der Verwitterung Al-Silikate gelöst werden, die Si-Konzentration jedoch klein bleibt. Bei höheren Si-Gehalten der Lösung bilden sich bevorzugt Tonminerale. Auch nicht- oder nur schlechtkristalline Aluminiumhydroxide oder -oxidhydroxide sind häufig in Böden vorhanden; sie besitzen eine kleinere Partikelgröße, höhere Oberfläche und eine höhere Löslichkeit (Löslichkeitsprodukte $10^{-34} \text{ mol}^4 \text{L}^{-4}$ für Gibbsit, $10^{-32} \text{ mol}^4 \text{L}^{-4}$ für amorphes Al-Hydroxid). Die Löslichkeit steigt bei Erniedrigung des pH-Wertes um eine Stufe um etwa 3 Zehnerpotenzen. (Schachtschabel et al., 1998). Kristalline und nichtkristalline Aluminiumhydroxide lassen sich daher grob durch Zugabe von 1 M HCl voneinander trennen: Die nichtkristallinen Hydroxide (wie auch Sulfate, Phosphate, Silikate) werden gelöst, die kristallinen bleiben weitestgehend stabil.

Der Ladungsnullpunkt für Aluminiumhydroxide liegt bei etwa 8 - 9,2, d.h. unterhalb pH 8 tragen sie eine positive Oberflächenladung, was eine Anionensorption an die an der Oberfläche befindlichen Al-OH- bzw. Al-OH_2^+ -Gruppen begünstigt. Unspezifisch sorbiert werden Ionen wie Nitrat, Chlorat, Chlorid, spezifisch Fluorid, Sulfat, Phosphat, Silikat, Molybdat, Arsenat, Selenit, Borat. Die Adsorption von Phosphat ist sehr stark und kann sogar zur Zerstörung des Aluminiumhydroxids unter Aluminiumphosphatbildung führen. Phosphat kann andere, schwächer adsorbierte Anionen wie Sulfat leicht ersetzen, umgekehrt nicht.

Auch die Kationensorption ist pH-abhängig. Wie bei den Eisenoxiden bereits beschrieben, setzt die Sorption für ein bestimmtes Element bei einem (für das Kation und den Sorbenten) charakteristischen pH-Wert ein, steigt dann sehr steil an, um bei höheren pH-Werten nur noch leicht oder gar nicht mehr anzusteigen. Bei etwa pH 4 beginnt die Adsorption von Cu an Aluminiumhydroxid, um dann in der folgenden Reihenfolge weiterzugehen:



die in Klammern angegebenen Werte sind die pH-Werte, bei denen die Hälfte der Kationen aus einer $0,125 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösung an frisch gefällttem Al-Gel adsorbiert wurde (Pa Ho Hsu, 1989). Ähnliche Ergebnisse sind auch für die anderen Aluminiumhydroxide zu erwarten.

Die Metallionen konkurrieren untereinander und mit H^+ -Ionen um die Adsorptionsplätze. Hierbei sind die Konzentrationen und die Stärke der Bindungen zum Adsorbens wichtige Faktoren. In der Tabelle 3.2 sind die Elektronegativitäten für einige Elemente aufgeführt. Die meisten Übergangsmetalle besitzen relativ hohe Werte und bilden mit den Sauerstoffen des Hydroxids feste Bindungen mit hohem kovalenten Anteil, während die Bindungen zu den Alkali- und Erdalkalimetallen stärker ionischen Charakter haben.

Tabelle 3.2 Elektronegativitäten nach Pauling, spaltenweise sortiert nach Ordnungszahl (aus Mortimer, 1980)

<i>H</i>	2,1	<i>K</i>	0,8	<i>Fe</i>	1,8	<i>Sr</i>	1,0
O	3,5	<i>Ca</i>	1,0	<i>Co</i>	1,8	<i>Y</i>	1,2
<i>Na</i>	0,9	<i>Ti</i>	1,5	<i>Ni</i>	1,8	<i>Cd</i>	1,7
<i>Mg</i>	1,2	<i>V</i>	1,6	<i>Cu</i>	1,9	<i>Ba</i>	0,9
<i>Al</i>	1,5	<i>Cr</i>	1,6	<i>Zn</i>	1,6	<i>Pb</i>	1,8
<i>Si</i>	1,8	<i>Mn</i>	1,5	<i>Rb</i>	0,8		

3.1.5 Titanoxide

Titan ist in relativ geringen Konzentrationen in praktisch allen Böden zu finden (im Durchschnitt 0,5% Ti-Anteil, Milnes und Fitzpatrick, 1989). Die wichtigsten Minerale sind Titanoxide wie Rutil (TiO_2 , $\rho = 4,23 - 5,5 \text{ g/cm}^3$) und Ilmenit (FeTiO_3 , $\rho = 4,7 - 4,78 \text{ g/cm}^3$), sowie die durch Verwitterung gebildeten, mehr oder weniger schlecht kristallinen Minerale Pseudorutil ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$) und Anatas, eine weniger dichte TiO_2 -Form. In allen liegen formal Ti^{4+} -Ionen oktaedrisch von Sauerstoffionen umgeben vor; die Verbindungen haben aber stark kovalenten Charakter. Auch amorphe Titanoxide sind in Böden häufig anzutreffen. Titan kommt außerdem in sehr vielen Silikaten vor.

Rutil und in geringerem Maß Ilmenit sind sehr beständig und bleiben bei der Verwitterung von Gesteinen und Sedimenten meist übrig. Daher sind sie in Böden häufig angereichert, und hier besonders als Körner in der Sand- und Siltfraktion. Gelöstes Ti wird in der Regel sehr schnell als TiO_2 ausgefällt und ist daher sehr immobil, es sei denn, organische Säuren halten es in Lösung, so dass ein Transport stattfinden kann. Milnes und Fitzpatrick (1989) berichten von einer teilweisen Auflösung von amorphen und schlecht kristallinen Ti-Oxiden durch Ammoniumoxalat bei pH 3.

Die Oberflächenchemie von TiO_2 wird durch Oberflächen-OH-Gruppen bestimmt; An- und Kationen können adsorbiert werden.

3.2 Silikate

90% der Erdkruste bestehen aus Silikaten (einschließlich Quarz); sie bilden den Hauptbestandteil der meisten Böden.

Die fundamentale Einheit der Silikate ist der SiO_4 -Tetraeder. Je nach der Art der Verkettung dieser Tetraeder unterscheidet man folgende Haupttypen kristalliner Silikate:

1. Inselsilikate (Nesosilikate) mit einzelnen SiO_4^{4-} -Tetraedern, z.B. Zirkon (ZrSiO_4) und Olivine.
2. Gruppensilikate (Sorosilikate), Disilikate aus zwei über ein gemeinsames Sauerstoffatom verknüpften Tetraedern ($\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ -Einheiten).
3. Cyclosilikate, bei denen die SiO_4 -Tetraeder einen Ring bilden, z.B. Beryll $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$

4. Kettensilikate und Bandsilikate (Inosilikate), die aus langen, einfachen oder doppelten Tetraederketten bestehen (SiO_3^{2-} - bzw. $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ -Einheiten) wie Pyroxene und Amphibole.
5. Blattsilikate/Schichtsilikate (Phyllosilikate), in denen die Tetraeder jeweils an drei Ecken in einer Ebene miteinander verkettet sind. Bei den meisten Blattsilikaten zeigen die „freien“ Sauerstoffatome alle in eine Richtung ($\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ -Einheiten). Zu ihnen gehören z.B. Glimmer und die Tonminerale.
6. Gerüstsilikate (Tektosilikate), bei denen die Verknüpfung über alle vier Tetraederecken erfolgt (SiO_2^0 - Einheiten); z.B. Quarz ist so aufgebaut, zählt aber streng genommen nicht zu den Silikaten, sondern zu den Oxiden (s. Kapitel 3.1.1). Durch Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} entstehen Gerüstsilikate wie die Feldspäte Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) und Orthoklas (KAlSi_3O_8). Sind in den Strukturen Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen ersetzt, werden zum Ladungsausgleich weitere Kationen wie Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} (nach steigendem Ionenradius geordnet) in die *Oktaederlücken* der Struktur eingebaut, so dass der Kristall elektrisch neutral ist.

3.2.1 Phyllosilikate

Die meisten *Tonminerale* sind Phyllosilikate. Sie verleihen tonigen Böden ihre Plastizität und die Eigenschaft, beim Trocknen auszuhärten. Zu ihnen zählen u.a. Kaolinit, Illit, Vermiculit und Smectit. Sie bestehen aus Plättchen, die in Böden meist $\leq 2 \mu\text{m}$ groß sind.

Phyllosilikate setzen sich im Wesentlichen aus zwei verschieden aufgebauten Lagen zusammen: eine dieser Lagen besteht, wie bereits beschrieben, aus flächig angeordneten SiO_4 -Tetraedern (tetraedrische Lage). Über die „freien“ Sauerstoff-Ionen sind diese mit einer zweilagigen dichtesten Kugelpackung aus OH-Ionen verknüpft, in deren Oktaederlücken sich Mg^{2+} -Ionen (in allen Lücken) oder Al^{3+} -Ionen (in 2/3 der Lücken) befinden (oktaedrische Lage). Si- und Al- bzw. Mg-Ionen teilen sich also einen Teil der Sauerstoff-Ionen. Nach außen hin ist durch diesen Aufbau die Struktur elektrisch neutral, wenn keine Kationen durch niedrigerwertige Kationen ersetzt sind, ansonsten trägt die Schicht eine negative *permanente* Ladung, die z.B. durch Kationen in den Zwischenräumen der einzelnen Schichten ausgeglichen werden.

Die Phyllosilikate zeichnen sich durch eine große Oberfläche (Kaolinit ca. $10 - 100 \text{ m}^2/\text{g}$, Vermiculite und Smectite ca. $600 - 800 \text{ m}^2/\text{g}$) und die Fähigkeit, anorganische und organische Ionen zu adsorbieren, aus. Die Adsorption aufgrund von *variabler* Ladung, ähnlich wie bei den Oxiden, tritt bei allen Phyllosilikaten auf. Tragen die Schichten eine *permanente* Ladung, dann bestimmt diese in der Regel die Adsorptionseigenschaften des Minerals. Die Desorption von Schwermetallkationen durch Essigsäure im 1. Schritt der BCR-Extraktion wird also bei Silikaten mit einer hohen permanenten Ladung hauptsächlich auf dem Austausch durch H^+ -Ionen beruhen.

Die Strukturen der unterschiedlichen Phyllosilikate unterscheiden sich durch die Anordnung der Lagen zu Schichten, die Besetzung der oktaedrischen Lücken und der Schichtzwischen-

räume sowie durch den isomorphen Ersatz von Kationen im Gitter (sowohl in der oktaedrischen als auch der tetraedrischen Lage).

Der *Kaolinit* besteht aus Schichten, die jeweils aus einer oktaedrischen und einer tetraedrischen Lage bestehen; die einzelnen Schichten werden durch elektrostatische Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten (1:1-Typ, Zweischichtmineral). Seine ideale Formel lautet $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; oft ist ein Teil des Al^{3+} durch Fe^{3+} ersetzt. Der Anteil an Al^{3+} oder anderen Ionen, durch die Si^{4+} ersetzt wird, ist nur gering, so dass reiner Kaolinit verglichen mit den meisten anderen Tonmineralen nur eine sehr geringe permanente negative Ladung besitzt und ein relativ schlechter Kationenaustauscher ist; der Ionenaustausch wird weitestgehend durch die pH-abhängige, variable Ladung bestimmt. Adsorption von Anionen wie Phosphat und Sulfat findet im Wesentlichen bei niedrigen pH-Werten an Al-OH-Gruppen der oktaedrischen Schicht statt, und hier besonders an positiv geladenen Kristall-Kanten (Dixon, 1989). Kaolinit entsteht z.B. bei der Verwitterung von Feldspäten.

Bei 2:1-Typ-Schichtsilikaten (Dreischichtmineralen) befindet sich jeweils eine oktaedrische Lage zwischen zwei tetraedrischen. In den *Glimmern* (die nicht zu den eigentlichen Tonmineralen gerechnet werden) sind ein Viertel der Si-Ionen durch Al-Ionen ersetzt. Die daraus resultierende überschüssige negative permanente Ladung (1 pro Formeleinheit) wird durch einwertige Kationen, meist K^+ , ausgeglichen. Diese befinden sich relativ fest gebunden zwischen den einzelnen Schichten. Wirksam für einen Ionenaustausch sind also nur die äußeren Schichtflächen mit ihren Ladungen. Ein häufig vorkommender Glimmer ist der Muskovit ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$). *Illite* sind Tonminerale, die den Glimmern sehr ähnlich sind; sie haben aber eine etwas niedrigere Schichtladung, sind kaliumärmer, wasserreich und oft nur schlecht kristallin.

Bei der Verwitterung können aus den Glimmern unter K^+ -Abgabe Vermiculite und Smectite (z.B. Montmorillonit) entstehen, ebenfalls Dreischichtminerale, bei denen der Ladungsüberschuss pro Formeleinheit zwischen 0,6 und 0,9 (Vermiculite) bzw. 0,6 bis 0,25 (Smectite) liegt. Zwischen den Schichten befinden sich *hydratisierte*, leicht austauschbare Kationen wie Ca^{2+} oder Mg^{2+} . Die Minerale zeichnen sich durch ihre Fähigkeit aus, reversibel Wasser (oder Glycerin o.Ä.) in die Schichtzwischenräume aufnehmen zu können und dadurch aufzuquellen. Vermiculite und Illite haben die größte spezifische Oberfläche der Tonminerale, da auch die aufweitbaren Schichtzwischenräume dazugehören. In Verbindung mit der permanenten negativen Ladung macht sie das zu hervorragenden Sorbenten für Kationen. Die einfach positiv geladenen Kationen K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ mit niedrigen Hydratationsenergien werden in den Schichtzwischenräumen von Vermiculiten *fixiert*, während Ionen mit höherer Hydratationsenergie wie Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} sich als hydratisierte Ionen in den dadurch aufgeweiteten Schichtzwischenräumen aufhalten und leicht ausgetauscht werden können. Schon kleine Anteile von aufweitbaren Tonmineralen im Boden können dessen Austauschigenschaften bestimmen (Douglas, 1989). Die Anionensorption wird durch die permanente negative Ladung behindert.

Auch der *Bodenchlorit* ist ein 2:1-Typ Mineral. Hier wird die Überschussladung durch eine weitere, aber positiv geladene, Hydroxidlage kompensiert. Diese unterscheidet sich von der oktaedrischen Lage dadurch, dass sie sich mit der 2:1-Schicht *keine* Atome teilt. In die ok-

taedrischen Lücken dieser Lage können Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} oder Cr^{3+} -Ionen eingebaut sein. Die Kationenaustauschkapazität ist relativ gering; wird die Hydroxidschicht bei der Verwitterung teilweise entfernt, steigt sie an (Barnhisel und Bertsch, 1989).

Chlorite sind die in Böden am wenigsten stabilen Tonminerale; sie verlieren ihre Hydroxid-Zwischenschicht schon bei pH-Werten < 6 , bei starker Auslaugung und unter oxidierenden Bedingungen (Borchardt, 1989). Es ist also nicht wahrscheinlich, dass sie den letzten Schritt der BCR-Extraktion (Oxidation und Extraktion mit Ammoniumacetat bei pH 2) unverändert überstehen. Durch Verwitterung von Chlorit entsteht in der Regel Smectit oder Vermiculit. Veerhoff und Brümmer (1989) untersuchten die Silicatverwitterung in Waldböden durch Versauerung. Sie stellten fest, dass in stark sauren Böden eine Tonmineralumwandlung der Al-Chlorite zu quellfähigen Tonmineralen stattfindet und amorphes SiO_2 aus zerstörten Tonmineralen freigesetzt wird, das sich als gelartige Schicht um die im Boden befindlichen Mineralpartikel legt.

In Böden und Sedimenten treten die Phyllosilikate oft nicht als diskrete Minerale auf, sondern als Wechsellagerungsminerale (mixed layers). Die Abfolge der Schichten kann dabei regelmäßig oder zufällig sein. Tonminerale können mit organischer Materie Komplexe bilden (s. 3.5). Vielfach sind die Tonminerale auch von Eisenoxidschichten umgeben, die dann die Eigenschaften der Partikel bestimmen (Pickering, 1981). Helios-Rybicka und Förstner (1986) untersuchten natürliche Tone und Tone, deren Oxidummantelungen durch Extraktion mit Oxalat entfernt wurden. Sie stellten fest, dass die oxidummantelten Tonminerale mehr Cd, Ni, Zn oder Mn adsorbieren können als die „nackten“ Minerale. Wenn keine Oxidschichten vorhanden sind, ist bei aufweitbaren Tonmineralen eine Adsorption in die Schichtzwischenräume oder eine isomorphe Substitution durch die Metalle möglich, was zu einer Fixierung der Metalle führt. Kaolinit dagegen gibt nahezu alles Adsorbierte bei einer Extraktion mit Ammoniumacetat wieder frei.

3.2.2 Feldspäte

Feldspäte sind wichtige Minerale in Gesteinen und in nahezu allen Böden und Sedimenten vorhanden, besonders in der Sand- und Siltfraktion. Die wasserfreien Gerüstsilikate bestehen aus eckenverknüpften AlO_4 - und SiO_4 -Tetraedern und enthalten wechselnde Anteile an Na, Ca, K und gelegentlich auch Ba. Als Neben- oder Spurenelemente sind Sr, Rb, Cs, Cu, Pb, die Seltenerde-Elemente und wahrscheinlich auch Fe(II), Mg und H_3O^+ vorhanden. Die Feldspäte sind gut spaltbar und sehr hart (Härte 6). Sie sind nicht leicht verwitterbar, wobei Kalifeldspäte noch beständiger gegen Verwitterung sind als Albite (Natronfeldspäte).

3.2.3 Zirkon

Zirkon ist ein Spurenelement in nahezu allen Böden (durchschnittlich 200 – 300 $\mu\text{g/g}$). Neben dem Vorkommen als Verunreinigungen in Silikaten kommt es fast ausschließlich in Form des gleichnamigen Minerals *Zirkon* (ZrSiO_4) vor. Dieses ist so stabil, dass vielfach das Verhältnis

der Zirkon-Konzentration zu der anderer Elemente oder Minerale als Indikator für die Verwitterung des Bodens betrachtet wird. Das Element Zirkon ist also äußerst immobil. Im Zirkon-Mineral liegen kantenverknüpfte SiO_4 -Tetraederketten vor, die mit ZrO_8 -Dodekaederketten, die parallel angeordnet sind, über Dodekaederkanten verknüpft sind. Besonders Hf, Y und Seltenerdelemente können die Dodekaederlücken besetzen, Si kann durch Al, Fe, P ersetzt sein.

Aufgrund ihrer relativ hohen Beständigkeit werden die Silikate und Quarz durch die dreistufige BCR-Extraktion theoretisch nicht angegriffen. Durch die Oxidation von Fe^{2+} und Mn^{2+} in den Oktaederschichten von Tonmineralen werden die Adsorptionseigenschaften und auch die Stabilität der Minerale z.T. verändert. Labilere Silikate können also im letzten Extraktionsschritt (H_2O_2) etwas angelöst oder strukturell verändert werden. Im BCR-Schema ist für eine Bilanzierung der Schwermetalle ein Totalaufschluss der Extraktionsrückstände nicht vorgesehen.

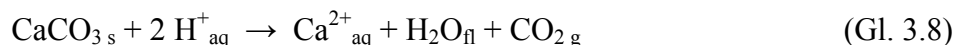
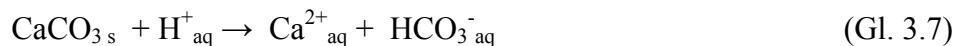
3.3 Carbonate, Phosphate und Sulfate

3.3.1 Carbonate

Die wichtigsten *Carbonate* in Böden sind Calcit (CaCO_3), Mg-Calcit ($\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$) und Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Die Bindungen sind hier im Wesentlichen ionisch. Die Kationen sind von jeweils 6 Sauerstoffatomen aus je 6 Carbonationen umgeben. Die Minerale sind weiß, weich und relativ gut löslich, Dolomit etwas schlechter als Calcit (Löslichkeitsprodukt L_p Calcit = $3,98 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2}$ (Doner und Lynn, 1989)).



In sauren Lösungen bilden sich die deutlich besser löslichen Hydrogencarbonate (Gl. 3.7), unterhalb von ca. pH 5 dominiert die Reaktion gemäß Gl. 3.8:

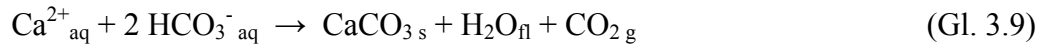


Bei normalen pH-Bedingungen beschreibt Gl. 3.7 die Vorgänge in Böden am besten. Bereits die sehr schwache „Kohlensäure“ $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ in CO_2 -reichem Wasser ist in der Lage, beträchtliche Mengen Carbonat zu lösen. Aufgrund der genannten Eigenschaften stellen Carbonate wichtige pH-Wert-Puffer für Böden und Sedimente dar. Dolomit reagiert wegen seiner geringeren Löslichkeit etwas träger, aber ansonsten analog dem Calcit.

Im ersten Schritt der BCR-Extraktionssequenz wird 0,11 M Essigsäure mit einem pH-Wert von 2,9 eingesetzt. In den Proben vorhandene Carbonate gehen also, sofern die Säuremenge ausreicht, vollständig in Lösung. Der resultierende pH-Wert-Anstieg kann zu einer vermehr-

ten Readsorption der gleichzeitig in diesem Schritt desorbierten Ionen oder auch zu einer verstärkten Adsorption von aus dem Carbonat gelösten Kationen führen und daher verfälschte Ergebnisse liefern.

Calcit bildet sich, wenn Ca^{2+} -Ionen mit hydrogencarbonathaltigen Lösungen zusammentreffen:



Er kann also aus einem Carbonatgestein stammen oder direkt im Boden oder Sediment gebildet worden sein und dadurch als „Zement“ oder als Überzug für andere Bodenpartikel vorliegen. Dolomit hingegen ist bei normalen in Böden vorkommenden Temperaturen nicht synthetisierbar; kommt er im Boden vor, muss er also aus einem Dolomit-Muttergestein stammen. Die Carbonate von Kationen wie Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , (Ni^{2+}) oder Mn^{2+} sind relativ schlecht löslich; eine Anreicherung von Calcit und Dolomit an diesen Elementen ist daher nicht ungewöhnlich. Cabral und Lefevre (1998) versetzten einen kalkreichen Boden mit Blei- und Kupfernitratlösungen und stellten fest, dass der größte Teil dieser künstlichen Kontamination anschließend aus der carbonatischen Fraktion des Bodens extrahierbar war.

Die Carbonate haben meist Oberflächen $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$ (Šurija und Branica, 1995) und stellen keine guten Sorbenten für Kationen dar. Bei sehr niedrigen Lösungskonzentrationen konnte eine Chemisorption von Mn^{2+} , Cd^{2+} und Zn^{2+} auf Calcit nachgewiesen werden, bei Erhöhung der Konzentrationen geht die Adsorption in Fällungsreaktionen über (Doner und Lynn, 1989, Brümmer et al., 1986). Auch die Adsorption von As auf Carbonaten wurde beobachtet (Gleyzes et al., 2001).

3.3.2 Phosphate

Phosphor ist in Böden nur ein Neben- oder Spurenelement, *Phosphormineralen* spielen nur eine untergeordnete Bedeutung. Ein großer Teil des Phosphors ist organisch oder an Mineraloberflächen adsorbiert. Hierbei werden $-\text{OH}_2-$ oder $-\text{OH}$ -Gruppen auf der Oxidoberfläche durch Phosphationen (bzw. Hydrogen- oder Dihydrogenphosphationen) ersetzt. Besonders bei der Bindung an Eisenoxide können auch ringförmige Komplexe, in die jeweils zwei Metallionen eingebunden sind, gebildet werden. Diese sind nur schwer wieder zu zerstören. Natürliche Phosphate sind nahezu ausschließlich ortho-Phosphate.

In der Bodenlösung liegt Phosphat bei normalen Boden-pH-Werten als $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ und HPO_4^{2-} vor. Besonders bei sehr niedrigen und sehr hohen pH-Werten können sich auch lösliche Phosphatkomplexe bilden ($\text{pH} < \approx 4$ z.B. FeHPO_4^{+} , $\text{pH} > \approx 8$ z.B. CaPO_4^{-} , Lindsay et al., 1989); die Löslichkeit vieler Phosphatminerale zeigt im neutralen bis leicht alkalischen pH-Bereich ein Minimum.

Die niedrigen pH-Werte im 1. (und 2.Schritt) der BCR-Extraktion bewirken eine Erhöhung der positiven Oberflächenladung und sollten daher die Adsorption von Anionen begünstigen; durch Protonierung ändern sich aber die Konzentrationen an $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ - und HPO_4^{2-} -Ionen in der Lösung, was wiederum Änderungen der Adsorptionsgleichgewichte nach sich ziehen kann. Dies und die Auflösung von Phosphatmineralen können eine Mobilisierung von anorgani-

schem Phosphor bewirken. (Ein ähnliches Verhalten ist für Arsenat-Ionen zu erwarten, da die Säurekonstanten der Arsensäure ähnliche Werte wie die der Phosphorsäure haben.)

Durch Verwitterung freigesetzter Phosphor und auch künstlich aufgebracht Phosphor (Düngung) reichern sich in der Tonfraktion an.

3.3.3 Sulfate

Das häufigste im Boden vorkommende Sulfat ist der Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Er tritt hauptsächlich in Böden aus ariden Gebieten auf, denn er ist noch leichter löslich als Calcit.

3.4 Sulfide

Hier ist der Pyrit (FeS_2 , $\rho = 5,01 \text{ g/cm}^3$, schwarz – grau in Pulverform, gelb als Kristall) das wichtigste Mineral, Kupferkies (Chalcopyrit, CuFeS_2), Bleiglanz (Galenit, PbS) und Zinkblende (Sphalerit, ZnS) sind von untergeordneter Bedeutung. Sulfide entstehen unter reduzierenden Bedingungen gemäß

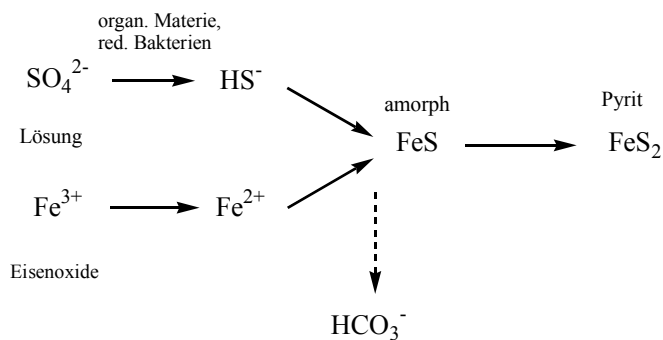


Abbildung 3.1

(nach Doner und Lynn, 1989)

Bakterien wie *Desulfovibrio* können Sulfat reduzieren. Das Sulfid bzw. Hydrogensulfid, das dabei entsteht, fällt meist sofort als Metallsulfid aus, wobei sich häufig winzige Aggregate aus Mikrokristalliten („framboidal“) bilden, die sich durch eine relativ große Oberfläche (etwa $4 \text{ m}^2/\text{g}$ für $2 - 5 \mu\text{m}$ große Kristallite (Doner und Lynn, 1989) auszeichnen. Die Anwesenheit von Bakterien und organischer Materie ist für die Sulfidbildung nicht unbedingt notwendig, begünstigt den Prozess jedoch sehr. Der erste Eisensulfidniederschlag ist meist amorph und wird erst durch diagenetische Umwandlung zu Pyrit. Andere Metallionen wie Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} und besonders Mn^{2+} können bei der FeS -Fällung mitgerissen werden und sind dann auch im daraus entstandenen Pyrit zu finden, sie können aber auch als diskrete Sulfidminerale ausfallen. Die Mitfällung überwiegt in der Regel beim Mn, die Fällung als Einzelphasen bei Zn, Pb, Cu und Cd (Billon et al., 2001).

Kommen die Sulfide mit Luft oder sauerstoffreicher Lösung in Kontakt, werden sie leicht oxidiert. Je nach pH-Wert und Redoxpotential bildet sich aus Pyrit neben Sulfat und Hydroni-

umionen dabei amorphes Eisenhydroxid, Goethit oder Jarosit (s. Abbildung 3.2). Letzterer ist bei pH-Werten < 5 das bevorzugte Endprodukt. Steigt der pH-Wert nach der Jarositbildung, erfolgt die Hydrolyse zu Goethit (Schachtschabel et al., 1998).

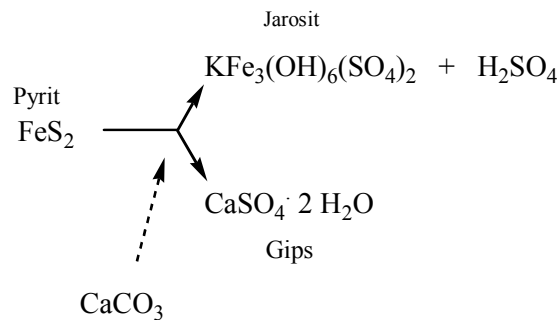
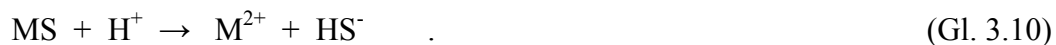
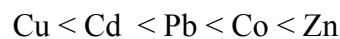


Abbildung 3.2
(nach Doner und Lynn, 1989)

Sulfide sollen erst im letzten Extraktionsschritt der BCR-Extraktion durch Oxidation zerstört werden. Ist ihr Anteil in der Probe sehr hoch, besteht die Gefahr, dass dabei schwerlösliche Sulfate ausfallen. Mit sinkendem pH-Wert steigt die Löslichkeit von Sulfiden gemäß



Amorphe und relativ leicht lösliche Sulfide (nicht aber Pyrit) können daher während der ersten beiden Schritte der sequentiellen Extraktion angelöst werden (säurelösliche Sulfide). Nach Wallmann et al. (1993) steigt der Anteil der so gelösten Sulfide in der folgenden Reihenfolge:



Gleichzeitig wird die (Hydrogen-)Sulfidkonzentration in der Lösung größer, so dass Metalle, die aus anderen Phasen während der Extraktion herausgelöst wurden, als Sulfide wieder ausgefällt werden können. Die Auflösung von FeS beispielsweise kann eine Fällung von CuS oder PbS (Bleiglanz) zur Folge haben. Diese Metalle werden dann erst im letzten Extraktionsschritt wieder freigesetzt und somit einer falschen Phase zugeordnet. Der Fehler hierdurch ist für anoxische Sedimente und Böden wesentlicher als der durch Readsorption der freigesetzten Metalle (Wallmann et al., 1993). Liegen in den Lösungen größere Mengen an Huminstoffen oder anderen Chelatbildnern vor, so kann die Komplexbildung die Metallkonzentration so weit herabsetzen, dass die Sulfidfällung ausbleibt (Herms und Brümmer, 1978).

Den genannten Untersuchungen von Wallmann et al. (1993) liegt nicht die BCR-Extraktion zugrunde, sondern das Extraktionsschema nach Kersten und Förstner (1987), bei dem in den ersten drei Extraktionsschritten pH-Werte von 7, 5 und 3 vorliegen. Die im Vergleich dazu im BCR-Schema (pH 3 und 2) zu erwartende Sulfidfreisetzung, aber auch die Löslichkeit der Metallsulfide, die neu ausfallen könnten, sind höher.

3.5 Organische Bestandteile

Organisches Material stellt besonders in den oberen Bodenhorizonten einen wichtigen Bestandteil des Bodenmaterials dar und beeinflusst dessen Eigenschaften wesentlich. Alle abgestorbenen tierischen und pflanzlichen Stoffe sowie deren Umwandlungsprodukte und alle synthetischen, durch den Menschen eingebrachten, organischen Substanzen bilden die organische Substanz von Böden; lebende Tiere und Pflanzen zählen nicht dazu.

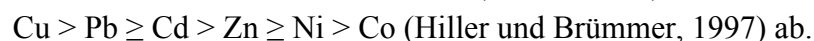
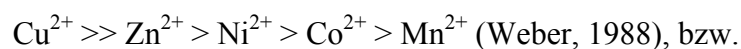
Die *festen* organischen Stoffe werden meist als *Humus* bezeichnet; dieser unterteilt sich in *Streustoffe* und *Huminstoffe*. Streustoffe oder Nichthuminstoffe sind nicht oder nur geringfügig umgewandelt; Gewebestrukturen von Pflanzenresten und Bodenorganismen sind noch erkennbar. Sie enthalten Proteine, Lipide, Polysaccharide, die alle im Boden relativ schnell von Mikroorganismen mineralisiert werden können, sowie Lignin.

Huminstoffe sind bereits so stark umgewandelt, dass Gewebestrukturen nicht mehr makroskopisch feststellbar sind; ihre Stabilität im Boden und damit ihre Verweilzeit sind hoch. Huminstoffe geben vielen Böden ihre charakteristische braune bis dunkelbraune Farbe. Es handelt sich um eine Vielzahl unterschiedlicher hochmolekularer Strukturen (zwischen 300 und etwa 100000 g/mol) mit einem hohen Aromatenanteil, von denen die meisten noch nicht identifiziert sind. Sie bestehen aus langen, ineinander verknäuelten Ketten, die viele funktionelle Gruppen wie Carboxyl- (-COOH), phenolische OH-Gruppen oder Thiol- (-SH) Gruppen tragen und daher mehr oder weniger sauer sind.

Natronlauge ist das effizienteste Lösungsmittel für Huminstoffe in Böden (greift aber auch Tone und Alumo-Silikate an (Hirner, 1992)). Die Polymere quellen in der Na^+ -haltigen Lösung auf, funktionelle Gruppen dissoziieren und bewirken zusätzlich durch elektrostatische Abstoßung eine weitere Expansion; Bindungen zu anderen Huminstoffmolekülen werden gelöst.

Eine Unterteilung der Huminstoffe erfolgt rein operationell nach ihrer Löslichkeit: *Fulvosäuren*, die niedrige Molekülmassen und relativ wenig aromatische Anteile, aber viele saure funktionelle Gruppen besitzen, sind in Natronlauge löslich und bleiben auch nach Ansäuern auf $\text{pH} \leq 2$ in Lösung; *Huminsäuren* lösen sich in Natronlauge, fallen beim Ansäuern aber aus. *Humine* sind in Säure und Base unlöslich; sie entstehen aus Humin- und Fulvosäuren durch Alterung. Humine aus fossilen Proben werden als *Kerogen* bezeichnet.

Die funktionellen Gruppen der Huminstoffe und ihre große Oberfläche (etwa 800 - 1000 m^2/g , Schachtschabel et al., 1998, bis 1900 m^2/g , Šurija und Branica, 1995) sind für ihre hohe Kationenaustauschkapazität, die mit *steigendem* pH-Wert stark zunimmt, und ihre guten komplexierenden Eigenschaften verantwortlich; die Bindungskapazität für Metallionen beträgt etwa 200 – 600 $\mu\text{mol/g}$ Huminsäure (Weber, 1988). Die Bindung an Huminsäuren nimmt in der Reihenfolge



Nach Lake et al. (1984) sinkt die Stabilität von Fulvosäurekomplexen bei pH 5 in folgender Reihenfolge: $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Mn}$, $\text{Co} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Mg}$. Kupferionen bilden mit der organischen Substanz im Boden so gut Komplexe, dass Cu-Salzlösungen als Extraktionsmittel für organische Substanz benutzt werden (Brümmer et al., 1986). Hiller und Brümmer (1997) untersuchten Huminstoffaggregate und fanden Cu-Gehalte von 550 – 13030 mg/Kg. Auch die Blei-Komplexe weisen eine hohe Stabilität auf (Saar und Weber, 1982). Nach Hirner et al. (2000) liegen die Ionen von Cu, Pb und Fe in Bodenlösungen weitestgehend organisch komplexiert vor, die von Zn und Ni teilweise, Co, Mn und Cd sind nicht organisch komplexiert.

Die H^+ -Konzentration bestimmt maßgeblich, ob Metallkomplexe von Humin- und Fulvosäuren vorliegen, da die H^+ -Ionen mit den Metallionen um Bindungsplätze konkurrieren, die Hydroxid-Ionen mit den Säuren um Metallionen: Je höher der pH-Wert ist, desto mehr Bindungsplätze sind verfügbar, da der Anteil an *dissoziierten*, sauren funktionellen Gruppen dann zunimmt. Gleichzeitig stehen umso weniger Metallionen zur Komplexbildung zur Verfügung (Saar und Weber, 1982). Unterhalb von pH 4 ist der Anteil an *organisch* komplexiertem Cu^{2+} und anderen Schwermetallen nur noch gering. Der erste Schritt des BCR-Schemas bei pH 2,9 enthält also neben den desorbierten auch die aus den (labileren) organischen Komplexen freigesetzten Kationen.

Lösliche Huminstoffe können zur Mobilisierung, unlösliche zur Fixierung von Nährstoffen oder toxischen Stoffen wie Schwermetallen und Xenobiotika im Boden beitragen. Auch die Adsorption von an sich löslichen Huminstoffkomplexen kann zur Festlegung von Schadstoffen führen: Die meisten der metallorganischen Komplexe sind negativ geladen. Bei niedrigen pH-Werten, wenn die Oberflächen von Oxiden positive Ladung aufweisen (bei amorphem Eisenoxiden etwa $< \text{pH } 6$, Brümmer et al., 1986), können diese Komplexe adsorbiert werden. Zusammen mit der sinkenden Löslichkeit von Huminsäuren mit sinkendem pH wird hierdurch die Fixierung von metallorganischen Huminstoffkomplexen und damit der Metalle selbst bewirkt. Die organische Substanz kann also eine Löslichkeitssenkende Wirkung besitzen (Herms und Brümmer, 1978). Die *an den Feststoff gebundenen* Cd, Cu und Pb-Komplexe sind bis zu einem pH-Wert von ≥ 3 noch stabil, die Zn-Komplexe zerfallen schon unterhalb von pH 5 (Brümmer et al., 1986). Im ersten Schritt der BCR-Extraktion sollte der pH-Wert bei etwa 3 liegen, einem Wert, bei dem keine gravierenden Verfälschungen durch adsorbierte Metall-Huminstoffkomplexe zu erwarten sind. Steigt der pH-Wert allerdings während der Extraktion auf Werte deutlich oberhalb von 3 an, so kann in huminstoffreichen Böden der Anteil von Huminstoff-Schwermetallkomplexen auf Oxidoberflächen ansteigen; ein Minderbefund an Schwermetallen kann die Folge sein.

Auch die Eigenschaft der Huminstoffe, oxidierend oder reduzierend wirken zu können, beeinflusst die Bioverfügbarkeit vieler Stoffe: Fulvate z.B. können Fe(III)-Oxide und Mn(IV)-Oxide durch Reduktion zu Fe(II) bzw. Mn(II) lösen. Besonders bei pH-Werten < 3 können Huminstoffe eine Reduktion des Eisens bewirken; durch Komplexbildung mit löslichen Huminstoffen werden die freigesetzten Ionen besonders gut in Lösung gehalten (Tu et al., 1994). Organisches Material in Böden ist meist stark mit dem anorganischen Material, besonders mit Tonmineralen und Oxiden assoziiert. Diese Bindungen können so fest sein, dass die organische Substanz selbst mit heißem Wasserstoffperoxid nicht völlig zerstörbar (Schritt 3 BCR-

Schema) und auch mit Natronlauge nur zum Teil extrahierbar ist. Durch die Assoziation der organischen Substanzen an Minerale wird ein stabiles Aggregatgefüge im Boden hergestellt, die organische Substanz wird in der Regel widerstandsfähiger gegen mikrobiellen Abbau, die Kristallisierung von amorphen Oxiden wird durch eine Belegung mit organischem Material verzögert.

Die Art der Bindungen hängt neben der verfügbaren Oberfläche und deren Adsorptionsfähigkeit stark von den Eigenschaften der organischen Moleküle ab. Auf den negativ geladenen Schichten von Tonmineralen ist eine direkte Adsorption von negativ geladenen Molekülen (dissoziierte Säuren, Alkohole) erschwert; diese werden vorwiegend an Ecken oder Kanten der Kristalle sorbiert, während protonierte Spezies wie aromatische Amine leicht gebunden werden. Humin- und Fulvosäuren können, wie bereits erwähnt, als Metallkomplexe adsorbiert werden, wobei das mehrwertige Metallkation die Funktion einer Brücke zwischen Ton- bzw. Oxid-Oberfläche und organischem Molekül einnimmt. Huminstoffe können auch *direkt* an austauschbare Kationen des Tonminerals (wie Ca^{2+} , Al^{3+} und Fe^{3+}) und an Kationen an Oxidoberflächen gebunden werden. Extraktionsmittel, die diese Metallionen in Lösung bringen, extrahieren also gleichzeitig auch organische Substanz. In den ersten beiden Schritten der BCR-Extraktion (Essigsäure, Hydroxylaminhydrochlorid) kann also ein Teil der organischen Substanz vorzeitig in Lösung gehen. Andererseits können Überzüge von Eisen- oder Aluminiumoxid eine vollständige Extraktion der organischen Substanz verhindern. Die Reihenfolge der Extraktionsschritte kann also einen deutlichen Einfluss auf das Extraktionsergebnis haben. Extraktionsmittel wie EDTA, Oxalat oder Pyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) können stabile Metallkomplexe bilden und so in Konkurrenz zu den Huminstoffen als Komplexligenanden treten: Die Brücken werden gelöst, die Huminstoffe freigesetzt.

Ungeladene unpolare Polymere wie Kohlenwasserstoffe zeigen wenig Wechselwirkung mit Tonoberflächen, polare Polymere wie Polysaccharide werden an vielen Stellen durch elektrostatische Wechselwirkung und Wasserstoffbrückenbindungen meist irreversibel adsorbiert. Auch hier spielen an die Mineraloberfläche sorbierte Kationen eine wichtige Rolle.

Die Assoziation von organischer Materie an Fe-Oxide beeinflusst auch die Abtrennung der Tonfraktion nach der Atterberg-Methode (siehe Kapitel 5.1.1): Die Eisenoxide haben so hohe Dichten (je nach Modifikation etwa $4 - 5 \text{ g/cm}^3$), dass sie bei der Trennung der Fraktionen durch Sedimentation nicht in die Tonfraktion gelangen sollten. Durch adsorbiertes organisches Material kann die *effektive* Dichte der Partikel jedoch bedeutend niedriger sein ($2 - 2,6 \text{ g/cm}^3$, Oades, 1989), so dass feinkörniges, kolloidales Eisenoxid in größerer Menge in die Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ gelangen kann.

Metalle, die *sehr fest* an organische Substanzen, die in den Extraktionslösungen der ersten beiden Schritte unlöslich sind, gebunden oder in diese eingeschlossen sind, werden im letzten Schritt der BCR-Extraktion freigesetzt, indem das organische Material durch mehrmalige Oxidation mit Wasserstoffperoxid zerstört wird. Im Idealfall entstehen bei dieser Oxidation im Wesentlichen CO_2 und H_2O . In der Realität ist die Oxidation jedoch meist nicht vollständig (Hirner, 1992, Accomasso et al., 1993). Besonders Humine und Kerogen und fest an anorganische Partikel assoziiertes Material sind schlecht oxidierbar. Bei unvollständiger Oxidation können auch Oxalate entstehen (Pickering, 1981), wovon einige schwerlöslich sind (z.B. Ca-,

Sr- oder Ba-Oxalat) und ausfallen können. Der Oxidation folgt eine Extraktion mit einer Ammoniumacetatlösung (pH 2). Diese löst und desorbiert die durch die vorangegangene Oxidation freigesetzten Ionen. Dabei konkurrieren die H^+ und NH_4^+ -Ionen mit den adsorbierten Kationen um die Bindungsplätze, die Acetationen komplexieren die Ionen und halten sie so in Lösung.

4 Charakterisierung der Proben anhand von Literaturdaten

4.1 Bodenproben

Eine der beiden untersuchten Bodenproben stammt aus einem Gebiet in Süddeutschland, das über längere Zeiträume mit kupfer- und nickelhaltigen Galvanikabwässern sowie mit Bleiabfällen kontaminiert wurde; sie wird im Weiteren als „*Galvanik-Boden*“ oder kurz „*Galv*“ bezeichnet. Dieser Boden ist in der Arbeitsgruppe von Prof. Schuster in München bereits ausgiebig untersucht worden, um Strategien für eine Dekontaminierung des Geländes zu entwickeln. Die Ergebnisse (Schuster et al. (1998), sowie schriftliche persönliche Mitteilungen) werden im Folgenden zusammengefasst:

- *Korngrößenanalyse*: Ton ($< 2\mu\text{m}$) 13,6 %, Schluff ($2\mu\text{m} - 63\mu\text{m}$) 62,8%, Sand ($63\mu\text{m} - 2\text{mm}$) 23,6% (lehmiger, sandiger Schluff).
- *pH-Wert* nach DIN 38414 S5 (0,01 M CaCl_2): 6,9
- *C_{org}*: 2,8%, *C_{anorg}*: 3,5% (ausschließlich als Dolomit)
- *Tonmineralbestandteile*: etwa 40% Glimmer, jeweils ca. 20% Kaolinit, Chlorit und Smectit (Illit-Smectit-Mixed-Layer). Außerdem liegen in der Tonfraktion auch Quarz und Lepidocrocit vor.
- *Königswasserlösliche Schwermetallgehalte*: 114 $\mu\text{g/g}$ Cu, 1151 $\mu\text{g/g}$ Ni, 366 $\mu\text{g/g}$ Pb.
- *Gesamtmetallgehalte nach HNO_3/HF -Druckaufschluss*: 124 $\mu\text{g/g}$ Cu, 1166 $\mu\text{g/g}$ Ni, 622 $\mu\text{g/g}$ Pb.

Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion nach Tessier et al. (1979) sind Tabelle 7.5 angegeben.

Über die zweite Bodenprobe ist nur wenig bekannt. Sie stammt aus dem Bauaushub für eine Wohnsiedlung in Oberhausen-Sterkrade, am Ziegelkamp, und zwar aus einer Tiefe von etwa 1 – 2 m. Es handelt sich also nicht um einen Oberboden. Das Gelände wurde früher zunächst als Tongrube mit angrenzender Ziegelei, später als Schrottplatz genutzt. Dieser Boden wird weiterhin mit „Ziegelei-Boden“ oder kurz „Z“ benannt.

4.2 Julia Creek-Ölschiefer

Der Julia Creek-Ölschiefer ist eines der weltweit bestuntersuchtesten Sedimentgesteine. Der hohe Gehalt des Gesteins an Schwermetallen machte genaue Untersuchungen hinsichtlich der Kontaminationen der Prozesswässer aus der Schieferölgewinnung und der Umweltgefährdung durch die Feststoffrückstände, die deponiert werden sollten, nötig. Auch die Möglichkeit der V- und Mo-Gewinnung als Nebenprodukt sollte untersucht werden.

Das Gestein stammt aus einem ausgedehnten Ölschiefervorkommen im NE von Queensland (Australien). Die Ablagerung erfolgte in der Kreidezeit in einem warmen, flachen (50 - 200 m), fast abgeschlossenen Meeresbecken. Lebewesen aus der lichtdurchfluteten, sauerstoffreichen oberen Zone des Meeres (vor allem planktonische Kalkalgen und bis 20 µm große Einzeller mit calcitischem Gehäuse, die sogenannten Coccolithen (Füchtbauer und Müller, 1977) sanken nach ihrem Ableben schnell auf den Grund, direkt in ein anoxisches, sulfidisches Milieu ohne nennenswerte Wasserbewegung (Pevear und Grabowski, 1985). Die Fällung von im Wasser gelösten Metall(oid)en als Sulfide und die mehr oder weniger feste Bindung an organische Materie (Adsorption, Komplexbildung) standen an der Sedimentoberfläche in Konkurrenz zueinander. Lösliche organische Komplexe wurden zum Teil an Feststoffoberflächen (Metalloxide und Tone sowie organische Ummantelungen von Sedimentpartikeln, tierische und pflanzliche Abbauprodukte, Bakterien) adsorbiert (Hirner et al., 1990). Durch diese Prozesse wurde eine Anreicherung des Sediments an Metall(oid)en bewirkt. Durch Schlammeintrag aus den Randbereichen des Meeres bildete sich mit den „Algenmatten“ eine lamellare Schichtung aus. Es erfolgte ein teilweiser Abbau des organischen Materials durch Bakterien wie *Oscillatoria*, ein Bakterium, das zur Photosynthese keinen Sauerstoff, sondern reduzierende Substrate wie H₂ oder H₂S benötigt (Glikson, 1983). Das Sediment wurde nach der Ablagerung nur relativ wenig kompaktiert und diagenetisch verändert.

Das Resultat ist eine etwa 20 m dicke, etwa 500 000 km² große Ölschieferschicht, die zur sogenannten Toolebuc-Formation (Pevear und Grabowski, 1985) gehört. Das größte industrielle Interesse bezieht sich auf das Gebiet um Julia Creek, da dort ein Tagebau möglich ist (Patterson et al., 1986a).

Der Julia Creek-Ölschiefer wurde von zahlreichen Wissenschaftlern u.a. auf Elementzusammensetzung, Mineralbestand, Auslaugeigenschaften und/oder Zusammensetzung des organischen Anteils untersucht (u.a. Dale und Fardy 1984, Dale et al., 1984a und b, Patterson et al., 1986a und b, Hirner et al., 1990, Hirner und Xu, 1991, Furchtbar, 1996). Zusammenfassend kann man ihn folgendermaßen charakterisieren:

Er besteht aus bis zu etwa 1 mm dicken Lamellen aus porösem, mikrokristallinem Kalk, Ton und dunkelbraunem organischem Material, hauptsächlich Kerogen (18 bis 20%, Furchtbar, 1996). Huminstoffe sind überall im Gestein verteilt, machen aber nur einen kleinen Anteil der organischen Materie aus (Glikson, 1983). Der Humin- und Fulvosäureanteil der Julia Creek-Probe, im Folgenden „JC“ genannt, beträgt nach Hirner et al. (1990) 0,19% des Gesamtschiefers, der lösungsmittellösliche Anteil („Bitumen“) 1,3%. Gegenüber durchschnittlichen Ölschiefen ist das Material aus dem Julia Creek-Gebiet an den Spurenelementen V, Mo, As, Se, Cd, Sb, Tl, U, Cu, Ni, Zn und Ag angereichert (s. Tabelle 4.1). Besonders V und Mo liegen in so hohen Konzentrationen vor, dass sie als Nebenprodukt der Schieferölgewinnung von Interesse sind. Auch der Gehalt an organischem Schwefel ist außergewöhnlich hoch.

Tabelle 4.1 Elementgehalte des Julia Creek-Ölschiefers und seiner organischen Bestandteile: Literaturdaten und eigene Messwerte.

		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>JC</i>	<i>JCv</i>	<i>F</i> Bitumen	<i>G</i> HS und FS	<i>H</i> Kerogen
<i>C_{org}</i>	%		15,0	10,8 - 19							
<i>C_{anorg}</i>	%		7,2								
<i>Na</i>	%	0,20	0,19	0,15 – 0,82			0,56	0,62			
<i>Mg</i>	%	0,3	0,18	0,27 – 0,66			0,21	0,34			
<i>Al</i>	%	1,05	0,61	1,3 – 5,2			2,32	3,34	0,013	0,92	0,818
<i>Si</i>	%			5,3 – 18,0			16,33	17,04			
<i>P</i>	µg/g			1440 - 2620			861	1130			
<i>S</i>	%		1,8				2,36	2,04			
<i>S_{pyr.}</i>	%			0,6 – 3,2							
<i>S_{org.}</i>	%			0,6 – 1,5							
<i>K</i>	%	0,19	0,16	0,12 – 1,0			0,43	0,65			
<i>Ca</i>	%	29	23,7	6,4 – 23,9			17,49	15,61	0,046	1,57	0,899
<i>Ti</i>	%	<0,8	0,034	0,05 – 0,29	0,09		0,12	0,18			
<i>V</i>	µg/g	1650	2100	990 – 2800	2200	1690	2190	1743	4210	2080	1680
<i>Cr</i>	µg/g	44	97	35 – 180	80	121			2	34	91
<i>Mn</i>	µg/g	252	125	160 – 600	450	390	494	407	1	28	62
<i>Fe</i>	%	0,67	0,84	0,7 – 3,4	1,35	1,96	1,37	1,75	0,0265	0,0755	1,63
<i>Co</i>	µg/g	5,1	10,8	3,5 – 11	10	8	10	16	3	45	
<i>Ni</i>	µg/g	125	237	110 – 300	150	222	260	215	280	560	121
<i>Cu</i>	µg/g	129	65	45 – 160	100	130	145	152	13	320	290
<i>Zn</i>	µg/g	510	1220	400 – 1430	1100	600	794	807	15	840	100
<i>As</i>	µg/g	32	66	15 – 75	45	52	171	102	25	300	
<i>Rb</i>	µg/g	9		6 – 65			20	30			
<i>Sr</i>	µg/g	415		270 – 480			373	357			
<i>Y</i>	µg/g	14		17 – 45			27	33			
<i>Zr</i>	µg/g	30		25 – 85			67	83			
<i>Mo</i>	µg/g	175	295	80 – 490	300	220	224	198	3	0,716	140
<i>Ba</i>	µg/g	160		175 – 570			218	253			
<i>Pb</i>	µg/g	7		3 – 15	8	<40	9	9	-	140	

Alle in der Tabelle angegebenen Daten beziehen sich auf Proben aus der Ölschiefer-Schicht der Toolebuc-Formation nahe Julia Creek. Bei D bis H handelt es sich um das gleiche Material, das auch in dieser Arbeit analysiert wurde.

A: Dale u. Fardy (1983) (SSMS (Spark Source Mass Spectrometry), ICP-AES, AAS, INAA (Instrumentelle Neutronen-Aktivierungsanalyse), SEM und RFA)

B: Dale et al. (1984b) (SSMS, ICP-AES, AAS, INAA, SEM)

C: Patterson et al. (1986a): Minimal- und Maximalwerte von 37 Bohrkernen (DDH 587.5/725) (SSMS, ICP-AES, AAS, INAA, SEM)

D: Furchtbar (1996) (INAA)

E: Hirner et al. (1990), Hirner und Xu (1991) (ICP-AES)

F: Hirner et al. (1990), Hirner und Xu (1991): Gehalt des CH₂Cl₂-Extraktes (Bitumen); 1,3% der Gesamtprobe (ICP-AES)

G: Hirner et al. (1990), Hirner und Xu (1991): Gehalt des KOH/CH₃OH/Benzol-Extraktes (Hum- und Fulvosäuren, HS und FS); 0,19% der Gesamtprobe (ICP-AES)

H: Hirner et al. (1990), Hirner und Xu (1991): Gehalt des Rückstandes (Kerogen); 23,4% der Gesamtprobe (ICP-AES)

JC: in dieser Arbeit bestimmte Gehalte der Gesamtprobe (RFA)

JCv: in dieser Arbeit bestimmte Gehalte des Rückstandes aus F und G (RFA).

S_{pyr.} und *S_{org.}*: pyritischer bzw. organischer Schwefel; *C_{org}* und *C_{anorg}*: organischer bzw. anorganischer Kohlenstoff

Der Mineralbestand wurde mittels Diffraktometrie (XRD) und SEM ermittelt; er ist in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Daten sind der Publikation von Patterson et al. (1986a) entnommen.

Tabelle 4.2 Mineralbestand und in den Mineralen angereicherte Spurenelemente nach Patterson et al. (1986a)

<i>Mineral</i>	<i>≈ Massen-%</i>	<i>idealisierte chemische Formel</i>	<i>im Mineral enthaltene Spurenelemente des Ölschiefers</i>
<i>Calcit</i>	45	CaCO_3	Sr, Mg, Mn
<i>Quarz</i>	20	SiO_2	
<i>Kerogen</i>	17		V, Ni, Mo
<i>Wechselagerungs-Tonminerale</i>	5	$\text{K(Al, V, Mg)}_4\text{Si}_7\text{AlO}_{20}(\text{OH})_4$	V, Ti, Th, B
<i>Kaolinit</i>	5	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	
<i>Albit</i>	3	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	
<i>Orthoklas</i>	Spuren	KAlSi_3O_8	
<i>Fluor-Apatit</i>	1	$\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH, F})$	P, U, F, Y, La, Ce
<i>Gips</i>	1	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	
<i>Pyrit</i>	3	FeS_2	As, Se, Ni, Mo, Sb, Tl
<i>Sphalerit</i>	Spuren	ZnS	Zn, Cd, Co
<i>Chalcopyrit</i>	Spuren	CuFeS_2	Cu
<i>Bleiglanz</i>	Spuren	PbS	Pb

Die Zuordnung von Spurenelementen zu den einzelnen Mineralen erfolgte hauptsächlich anhand der SEM-Ergebnisse. Der Fluor-Apatit stammt aus Überresten von Fischen und ist nicht überall im Julia Creek-Ölschiefer zu finden. Der Gips war ursprünglich gar nicht vorhanden. Er wurde erst nach der Bohrkernentnahme durch Oxidation aus Pyrit und Reaktion mit Calcit gebildet (Pevear und Grabowski, 1985). Der Pyrit liegt selten als gröbere Einschlüsse, meist als Teilchen bis 10 µm Durchmesser vor, und ist sehr reaktiv (Patterson et al., 1986a).

Weiterhin konnten elektronenmikroskopisch Assoziationen von Cu mit Zellwänden, von Mo mit Cyanobakterien und von Tonmineralen mit V beobachtet werden.

Patterson et al. (1986a) führten eine sequentielle Extraktion nach folgendem Schema durch:

1. Natriumacetatlösung pH 5 → Elementgehalte in Carbonaten und Phosphaten
 2. Ascorbinsäure in H_2O_2 -Lösung → Elementgehalte in den Sulfiden
 3. HCl/HF-Aufschluss → Elementgehalte in den Silikaten
- Rückstand: Kerogen

Separat wurde ein Auslaugtest mit destilliertem Wasser bei 90 °C durchgeführt. Die Ergebnisse (Auszug): Kein Element ist ausschließlich in einer Fraktion zu finden. 30% des Mo ist wasserlöslich, Sr (95%), Mg (70%), Mn (85%) und Ca (95%) sind hauptsächlich in der Carbonatfraktion vertreten. Fe (80%), Co (50%), Ni (60%), Cu (75%), Zn (60%), As (80%), Mo (30%) und Pb (75%) sind vorwiegend sulfidisch gebunden, während Na (55%), Al (90%), K (fast 100%), Ti (70%) sowie die Spurenelemente V (60%) und Rb (85%) in der Silikatmatrix vorliegen. Auf den Kerogen-Rückstand entfallen nur geringe Prozentsätze an Metall(oid)en. Bemerkenswert sind die Anteile an V (17%), Ni und Cu (je 12%) und Mo (10%).

Die gleiche sequentielle Extraktion führten auch Dale et al. (1984a) an Julia Creek-Ölschiefern durch, mit teilweise anderen Ergebnissen.

Eine völlig andere Extraktionssequenz, die mehr Wert auf eine Speziierung hinsichtlich der organischen Bestandteile des Ölschiefers legt, wurde von Hirner et al. (1990) und Hirner und Xu (1991) angewendet:

1. CH_2Cl_2 (Soxhlet) → lösungsmittellösliche Fraktion (Bitumen)
 2. KOH/Methanol/Benzol (Soxhlet) → Humin- und Fulvosäuren
 3. HCl → Carbonate, Oxide, metastabile Sulfide
 4. HF → Silikate
 5. Phosphorsäure/Zinn(II)-Chlorid → stabile Sulfide, Schwerminerale
- Rückstand: Kerogen

Die prinzipielle Zuordnung der Elemente zu den verschiedenen Phasen dieses Extraktionschemas deckt sich zum Teil recht gut mit der von Patterson et al. (1986a), weicht aber besonders für die Elemente Fe, Ni, Zn und Cd relativ stark ab. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass einige Spurenelemente in den Humin- und Fulvosäuren gegenüber der Gesamtprobe angereichert sind (V, Ni, Cu, Zn, As und vor allem Mo und Pb). Ein großer Teil des V und Ni im Kerogen liegt wahrscheinlich als Komplex mit hochvernetzten Porphyrinstrukturen vor. Die Gehalte der organischen Extrakte sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Nur ein Teil der Extraktionen am Julia Creek-Ölschiefer wurden mit dem Originalmaterial (JC) durchgeführt. Meist wurde ein Teil des Rückstands aus den Schritten 1 und 2 der sequentiellen Extraktion von Hirner und Xu für die Arbeiten verwendet. Daher wird die genauere Vorgehensweise für diese beiden Schritte etwas näher erläutert:

Zunächst wurde eine mehrtägige Soxhlet-Extraktion mit Dichlormethan durchgeführt (Bitumen) und der Rückstand gemäß der Methode von Nishimura und Baker (1987) mit einem Gemisch aus 300 mL einer 0,5 N KOH-Lösung in 95%-igem Methanol und 180 mL Benzol pro 30 g trockene Probe 12 h extrahiert, wobei die Extraktionslösung mehrfach gewechselt wurde. Der verbleibende, getrocknete Rückstand stellt die in dieser Arbeit verwendete Probe JCv dar. Die Methanol-Benzol-Extrakte wurden vereinigt, filtriert, mit HCl neutralisiert und bei 40 – 45 °C unter Vakuum stark eingeeengt. Anorganische Verunreinigungen wurden weitestgehend durch dreifaches Extrahieren der zurückbleibenden organischen Phase (HS und FS) mit Diethylether entfernt.

Die Ergebnisse der Extraktionen von Patterson (1986a), Dale et al. (1984a) sowie von Hirner und Xu (1991) sind in der letztgenannten Publikation zusammengefasst.

4.3 Vergleich mit Prüf- und Maßnahmewerten

Die Regelungen des Bundes-Bodenschutzgesetzes (BBodSchG) sehen zur Bewertung von Bodenverunreinigungen ein abgestuftes Wertesystem vor: Die *Hintergrundwerte* stellen die natürlichen und „normalen“ durch den Menschen verursachten Schadstoffkonzentrationen

dar, ermittelt aus vielen möglichst repräsentativen Bodenuntersuchungen. Bei Überschreitung der *Prüfwerte* sind Gefahren für die Gesundheit des Menschen *möglich*; sofortiger Handlungsbedarf besteht bei einer Überschreitung der *Maßnahmewerte* (MURL, 2000). Eine feinere Unterteilung der Werte erfolgt nach der Nutzungsart des Bodens: Kinderspielplatz, Wohngebiet, Park- und Freizeitanlage, Industrie- und Gewerbeflächen, wobei die strengsten Kriterien mit einer Nutzung als Kinderspielplatz verbunden sind. Die Bereiche der Prüfwerte (zwischen Kinderspielplatz und Industrieflächen) sowie die Werte der hier untersuchten Proben (auch des Ölschiefers) sind in der Tabelle 4.3 aufgeführt. Leider sind nur wenige anorganische Schadstoffe erfasst. Daher sind außerdem die Sanierungszielwerte für ähnliche Nutzungsflächen von Eikmann und Kloke (1993) (aus Kowalewski, 1996) aufgelistet.

Tabelle 4.3 Prüfwerte und Sanierungszielendwerte und Gehalte der untersuchten Proben

	<i>BBodSch</i> <i>G Prüfwert</i> [µg/g]	<i>Sanierungszielwerte</i> <i>(Eikmann & Kloke, 1993)</i> [µg/g]	<i>GalvR</i> [µg/g]	<i>ZR</i> [µg/g]	<i>JCv</i> [µg/g]	<i>JC</i> [µg/g]
<i>V</i>		50 – 800	75	58	1743	2190
<i>Cr</i>	200 – 1000	50 – 200	86	87		
<i>Co</i>		30 – 300	23	9	16	10
<i>Ni</i>	70 – 900	40 – 200	1449	24	215	260
<i>Cu</i>		50 – 500	133	10	152	145
<i>Zn</i>		300 – 1000	485	44	807	794
<i>As</i>	25 – 140	20 – 50	88	4	102	171
<i>Zr</i>		300 – 1000	155	579	83	67
<i>Mo</i>		5 – 40	0,8	0,8	198	224
<i>Ba</i>		100 – 500	506	367	253	218
<i>Pb</i>	200 – 2000	100 – 1000	633	16	9	9

Die Gehalte des *Ziegeleibodens* (ZR) liegen unter allen angegebenen Grenzwerten im BBodSchG und innerhalb der Sanierungszielwertbereiche von Eikmann & Kloke, oft sogar unter den Werten für Kinderspielplätze. Der Boden ist also als unkontaminiert bezüglich anorganischer Schadstoffe einzuordnen.

Im Gegensatz dazu werden die BBodSchG-Werte für Kinderspielplätze für den *Galvanik-Boden* (GalvR) für As und Pb deutlich überschritten, der Ni-Wert liegt sogar weit über dem Prüfwert für Industriestandorte. Außer Co, Zr und Mo übertreffen alle Werte die Sanierungszielwerte für Kinderspielplätze nach Eikmann & Kloke, die Ni-, As- und Ba-Gehalte sind sogar noch höher als die zulässigen Werte für Industrieflächen.

Der Vergleich mit Bodengrenzwerten erscheint für ein Sedimentgestein wie den *Julia Creek-Ölschiefer* (JC und JCv) zunächst nicht sinnvoll; um eine grobe Vorstellung von der Größenordnung der anorganischen Schadstoffgehalte zu erhalten, wird er dennoch durchgeführt. Außerdem wird die Frage der Grenzwertüberschreitung dann interessant, wenn das Material nach der Ölgewinnung deponiert werden muss, denn immerhin verbleiben nach dem Retorten (außer für Quecksilber) noch mehr als 90% der Metallgehalte im Gestein (Patterson et al., 1987). Nur der Arsenwert von JC übertrifft den Industrie-Wert des BBodSch-Gesetzes. Die Vanadinegehalte der beiden Proben sind mehr als doppelt so hoch wie der höchste Sanierungszielwert nach Eikmann & Kloke, die Molybdänwerte sogar fünfmal, aber auch die Nickel- und

Arsenwerte übertreffen die entsprechenden Grenzwerte. Die Blei- und Kobaltkonzentrationen sind dahingegen nur gering.

Sowohl bei dem Galvanikboden als auch dem Ölschiefer handelt es sich also um Proben mit hohen Schwermetallbelastungen; die Kontamination des Bodens wurde maßgeblich durch einen Galvanikbetrieb verursacht, die Schadstoffe im Schiefergestein sind natürlichen Ursprungs.

5 Experimente

Kernpunkt der Arbeiten war die sequentielle Extraktion der vorliegenden Proben sowie der Ton- und Grobfraktionen der beiden Böden nach dem BCR-Schema sowie die zugehörige Analytik mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und Diffraktometrie. Zusätzlich wurden die erhaltenen Extrakte mittels UV/vis-Spektrometrie qualitativ auf Huminstoffgehalte analysiert und am ursprünglichen Probenmaterial Huminstoffextraktionen mit Natronlauge, Elutionen mit Wasser (S4-Elution) und Königswasserauflösungen (S7) durchgeführt.

Verwendete Geräte: Sartorius MCI Analysenwaage, Retsch Vibratronic VE1 Siebmaschine, Gerhardt Horizontalschüttler, Knick Digital pH-Meter 646 mit Schott H61 Einstabmesskette, Beckman I2-HS Zentrifuge mit 500 mL-Polypropylenkopolymer-Zentrifugengefäßen (Nalge), Retsch PM4 Planetenschnellmühle mit Achatmahlbechern und -kugeln, Büchi Fontavapor 285 mit Quarzglasgefäßen (Destillationsapparat zur Herstellung von bidestilliertem Wasser), Ölbad LHG Präzitherm 26-7 mit Ebro-Fuzzy-Controller GFX 393.

5.1 Probenvorbereitung

Es wurden die beiden Bodenproben Galv und Z sowie die Ölschiefer-Proben JC und JCv untersucht. Der Ziegelei-Boden ist von rötlichbrauner Farbe und so gut wie frei von sichtbaren Pflanzen- oder Tierteilen. Das Material ist sehr feinkörnig (hoher Schluffanteil); bis auf einige wenige Ziegelstückchen passiert es vollständig das 2 mm-Sieb. Der andere Boden wurde von Prof. Dr. M. Schuster (TU München) zur Verfügung gestellt. Weil die Menge der Probe („Galv (alt)“) nicht für alle Untersuchungen ausreichend war, wurde ein Teil der Extraktionen mit einer Nachlieferung („Galv (neu)“) durchgeführt. Der Boden ist dunkelbraun-grau, enthält viel schluffiges Material sowie geringe Mengen abgestorbene Pflanzenteile (kleine Stöckchen).

Die Ölschiefer-Proben stellte Herr Prof. Dr. Hirner zur Verfügung. Die JC-Probe ist eine Mischprobe aus einem Bohrkern aus 30 – 40 m Tiefe der Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO). Es handelt sich um bereits gemahlenen Ölschiefer (JC) und um den Extraktionsrückstand (JCv) des gleichen Materials aus den bereits genannten Extraktionen. Sowohl JC als auch JCv sind dunkelgrau bis schwarz.

Der Ziegeleiboden wurde bei 40 °C getrocknet. Der Galvanikboden war bereits luftgetrocknet und gesiebt (Maschenweite 4 x 4 mm). Er wurde bei 40 °C nachgetrocknet. Nach dem vorsichtigen Zerstoßen von groben Aggregaten im Mörser wurde nochmals gesiebt (2 x 2 mm). Abgestorbene Pflanzenteile, die das 2 mm-Sieb passieren, wurden, soweit möglich, vor der Weiterbehandlung mit einer Kunststoffpinzette entfernt. Die Siebrückstände (< 1%) wurden verworfen. Alle Proben wurden auf eine Korngröße < 63 µm gemahlen. Dieses Feinmahlen

wurde aus folgenden Gründen entgegen der BCR-Vorschrift zur sequentiellen Extraktion durchgeführt:

- Die Fragestellung lautet nicht: „Wie viel kann aus dem Boden, so wie er natürlich vorliegt, extrahiert werden?“, sondern „Woher kommen die Spurenelemente, die freigesetzt werden können, in welcher Phase befinden sich die nicht extrahierbaren Anteile?“. Die Verfälschung der Ergebnisse beispielsweise durch Aggregate, in deren Innerem sich an sich leicht lösliche Phasen befinden, die aber durch schwer angreifbare „Mäntel“ geschützt werden, sind bei feingemahlten Proben geringer.
- Das Mahlen bewirkt gleichzeitig eine Homogenisierung.
- Alle Proben haben so die gleiche Korngröße. Da der Ölschiefer als massives Gestein vorliegt, muss er vor der Extraktion ohnehin aufgemahlen werden.
- Zur Untersuchung mittels RFA und Röntgendiffraktometrie wird pulverförmiges Material mit einer Korngröße $< 63 \mu\text{m}$ benötigt.

5.1.1 Korngrößentrennung nach Atterberg

Eine Korngrößentrennung erfolgte hier zur Unterteilung in die Tonfraktion (Partikel kleiner als $2 \mu\text{m}$) und die im Folgenden so genannte „Grobfraktion“ (größer als $2 \mu\text{m}$).

Hierzu wird eine Sedimentation in Atterberg-Zylindern (siehe Abbildung 5.1) durchgeführt (Müller, 1967).

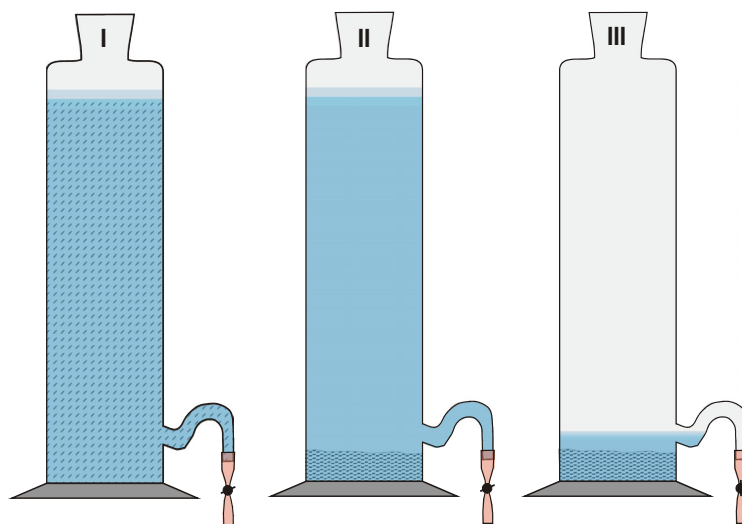


Abbildung 5.1

(nach Hirner et al., 2000)

I kurz nach dem Aufschütteln

II nach der Sedimentationszeit

III nach dem Ablassen

Die Zylinder sind etwa 30 cm hoch und haben Durchmesser von ungefähr 5 bis 10 cm. Etwa 3 bis 4 cm oberhalb des Bodens befindet sich ein Siphon mit einem Gummischlauch, der durch einen Quetschhahn verschlossen ist. Der Boden wird in den Raum unterhalb des Siphons eingefüllt, bis zu einer bestimmten Höhe (hier 25 cm) mit Wasser aufgefüllt. Durch Schütteln wird eine homogene Suspension des Bodens hergestellt. Daraufhin lässt man die einzelnen Bestandteile sedimentieren. Es gilt näherungsweise das Stokessche Gesetz:

$$v = \frac{2}{9} \cdot g \cdot \frac{D_1 - D_2}{\eta} \cdot r^2 \quad (\text{Gl. 5.1})$$

v = Fallgeschwindigkeit der einzelnen Partikel (cm/s)

r = Radius (sphärische Partikel vorausgesetzt) (cm)

D_1 = Dichte der Partikel (g/cm³)

η = Viskosität des Wassers = 1,005 g/(cm·s) bei 20 °C

D_2 = Dichte des Wassers = 0,99823 g/cm³ bei 20 °C

g = Erdbeschleunigung = 981 cm/s²

Die Fallgeschwindigkeit von Teilchen mit einem Durchmesser von 2 µm und einer Dichte¹ von 2,3 g/cm³ beträgt bei einer Temperatur von 20 °C demnach $2,8 \cdot 10^{-4}$ cm/s, die Fallzeit aus 25 cm Höhe 24 h 10 min. Das heißt: Alle Teilchen, die sich nach dieser Zeit noch in der Suspension befinden (und keine geringere Dichte als 2,3 g/cm³ haben), sind kleiner als 2 µm und werden durch vorsichtiges Ablassen durch den Siphon abgetrennt. Da nicht alle Teilchen die gesamte Höhe durchfallen haben, muss die Prozedur auffüllen/sedimentieren/ablassen so lange wiederholt werden, bis die überstehende Flüssigkeit nach der Sedimentationszeit nahezu keine Trübung mehr aufweist. Normalerweise wird für jeden Sedimentationsschritt frisches Wasser eingesetzt. Da die Ton- und die Grobfractionen aber noch sequentiell extrahiert werden sollten, war es wichtig, dass die Veränderung der Probe durch die Korngrößentrennung so gering wie möglich war. Daher wurde das Zentrifugat der Tonfraktion immer wieder zur erneuten Aufschlämmung des restlichen Zylinderinhalts benutzt.

Durch dieses Verfahren ist eine Anreicherung der *Tonminerale* gewährleistet, aber auch größere Partikel mit geringerer Dichte, wie z.B. organisches Material, sowie kleinere Partikel mit höherer Dichte als die der Tonminerale (z.B. Quarz, Mn- und Fe-Oxide) können in der so genannten Tonfraktion in bedeutenden Anteilen vorhanden sein. Häufig sind Huminstoffe an Tonminerale adsorbiert (Parsons, 1988) und gelangen so in die Tonfraktion. Andererseits können Fe- und Mn-Oxide Tonmineralpartikel ummanteln und zusammenklumpen, so dass letztere in der Tonfraktion nicht auftauchen.

Eine Korngrößentrennung wurde nur an den beiden Bodenproben durchgeführt, da vom Julia Creek-Ölschiefer nicht genügend Material zur Verfügung stand. Die Trennung in die Fraktionen größer und kleiner 2 µm wurde folgendermaßen gehandhabt:

In jeden Atterberg-Zylinder wurden 30 – 40 g (genau abgewogen) des bei 40 °C getrockneten, gemahlten Bodens eingefüllt und bis auf eine Höhe von 25 cm oberhalb des Auslaufs mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt. Auf die Zugabe von Dispersionsmitteln wurde verzichtet, um die Böden durch die Trennung möglichst wenig zu verändern. Die Menge des eingefüllten Wassers wurde durch Differenzwägung ermittelt. Die Zylinder wurden solange geschüttelt, bis alles gut dispergiert war.

¹ Die Dichte 2,3 g/cm³ wurde gewählt, weil sie im Bereich vieler Tonminerale liegt. Quarz hat etwa die Dichte 2,65 g/cm³.

Nach einer Sedimentationszeit von 24 h 10 min wurde der Überstand in 500-mL-Zentrifugenbecher abgelassen und bei 10000 U/min 15 min zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde zurück in die Atterberg-Zylinder gegeben und erneut aufgeschüttelt. Nach etwa 2 – 3 Wochen dieser Behandlung wiesen die Überstände nahezu keine Trübung mehr auf. Die Tabelle 5.1 gibt die eingesetzten Gesamtmassen an Boden sowie die erzielten Mengen an Grob- ($> 2 \mu\text{m}$) und Tonfraktion ($< 2 \mu\text{m}$) (jeweils Trockenmassen) wider. Die Entnahme der Grobfraktion aus den Atterberg-Zylindern ist nie ganz vollständig, so dass der Anteil Grobfraktion etwas niedriger gemessen wird als er tatsächlich ist; außerdem lösen sich geringe Mengen des Bodens im Wasser, so dass sich eine Differenz zwischen der eingesetzten Menge Boden und der Summe aus Grob- und Tonfraktion ergibt. Der Tonanteil in % bezieht sich auf die eingesetzte Bodenmasse.

Tabelle 5.1 Anteile an Grob- und Tonfraktion im Galvanik- und Ziegelei-Boden

<i>Boden</i>	<i>eingesetzt</i> *	<i>Wasser</i>	<i>Grobfraktion*</i>	<i>Tonfraktion*</i>	<i>Tonanteil*</i>
	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]
Galvanik	1084,6	11287	939,0	108,1	10,0
Ziegelei	859,6	6683	776,4	73,8	8,6

* bezogen auf die Trockenmasse (105 °C)

5.2 Bestimmung der Trockenrückstände und Glühverluste

Es wurden die Trockenrückstände bei 105 °C sowie die Glühverluste bei 550 °C analog DIN 38414 Teil 2 und 3 bestimmt.

Wenn zwischen der Bestimmung der Trockenrückstände und dem Einsatz des Materials mehrere Monate lagen, dann wurden sie erneut ermittelt. Wesentliche Abweichungen von den vorherigen Werten traten in keinem Fall auf. Die im Folgenden für die Umrechnung der Messergebnisse verwendeten Trockenmassen sind jeweils die zum Zeitpunkt der Einwaage aktuellsten.

Ergebnisse

Die Mittelwerte der (mindestens) Zweifachbestimmungen sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Der Glühverlust stellt einen groben Anhaltspunkt für den Anteil an organischem Material dar. Wenn beides vereinfachend gleichgesetzt wird, ist erkennbar, dass der Ziegelei-Boden nur wenig organische Substanz enthält, und dass dieses in der Tonfraktion konzentriert ist. Der Galvanikboden ist mit knapp 9% deutlich reicher an organischem Material; auch hier ist der Glühverlust der Tonfraktion besonders hoch. Beim Ölschiefer macht er über 20% aus; sogar in der JCv-Probe, die zur Entfernung von organischem Material bereits vorextrahiert worden war, sind noch etwa 18% organisches Material zu finden.

Tabelle 5.2 Trockenrückstand und Glühverlust

<i>Probenmaterial</i>	<i>Trockenrückstand</i> %	<i>Glühverlust</i> %
GalvR	96,89	8,91
GalvG (neu)	98,17	7,67
GalvT	95,69	15,39
ZR	98,46	1,54
ZG	99,35	1,09
ZT	94,29	6,18
JC	98,21	21,80
JCv	97,72	17,87

5.3 Sequentielle Extraktion

Die sequentiellen Extraktionen wurden, etwas modifiziert, nach der Vorschrift von Ure et al. (1993), „BCR-Schema“, durchgeführt.

5.3.1 Durchführung der Extraktionen

Verwendete Chemikalien: Salpetersäure 65% p.a. von J.T. Baker, Wasserstoffperoxid 35% p.a. von Fluka, Essigsäure 99 bis 100% p.a. von J.T. Baker, Hydroxylaminhydrochlorid p.a. von Fluka, Ammoniumacetat p.a. von Merck, bidestilliertes Wasser.

Alle verwendeten Behälter wurden mit 4 N Salpetersäure gefüllt und über Nacht auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Anschließend wurden sie mindestens zweimal mit bidestilliertem Wasser gespült (ebenfalls über Nacht) und im Trockenschrank getrocknet.

Aus den o.g. Chemikalien wurden mit bidestilliertem Wasser folgende Extraktionslösungen angesetzt: 0,11 M Essigsäure, 0,1 M Hydroxylaminhydrochloridlösung und 1 M Ammoniumacetatlösung. Die beiden letzteren wurden mit konz. Salpetersäure auf pH 2 eingestellt. Von allen Lösungen wurden 50 mL abgenommen, bis zur Analyse bei -18 °C gelagert und mittels ICP-AES auf den Gehalt an einigen Metallen (s.d.) analysiert. Die sequentielle Extraktion wurde an folgenden Proben durchgeführt:

- Galvanikboden (neu), nur getrocknet und gemahlen („roh“, GalvR), Grobfraktion (GalvG), Tonfraktion (GalvT);
- Galvanikboden (alt), Grobfraktion (GalvG (alt));
- Ziegeleiboden, nur getrocknet und gemahlen („roh“, ZR), Grobfraktion (ZG), Tonfraktion (ZT);
- Julia Creek-Ölschiefer, nur getrocknet und gemahlen (JC) und vorbehandelt (JCv).

Die im BCR-Schema verwendete Probenmenge von 1 g reicht für die Analytik der Extraktionsrückstände mit RFA und Diffraktometrie nicht aus; hierfür werden, je nach Beschaffenheit des Materials, etwa 5 bis 8 g benötigt. Daher wird pro Probe die Menge des bei 40 °C getrockneten, gemahlten Bodens bzw. Ölschiefers, die 10 g Trockenmasse (105 °C) entspricht, eingesetzt. Bei einem L/S-Verhältnis von 40:1 bis 50:1 (je nach Extraktionsschritt) sind dafür 400 bis 500 mL nötig. Da die maximale Größe der Zentrifugenbecher – technisch bedingt – nur 500 mL beträgt und ausreichend Raum für das Schütteln und Zentrifugieren bleiben muss, werden die pro Probe und Extraktionsschritt benötigten Mengen jeweils auf zwei Zentrifugenbecher verteilt. Eine Ausnahme hiervon stellt die Probe GalvT dar: Hier lassen sich bereits aus 4 – 5 g Material stabile Pulverpresslinge herstellen, so dass pro Probe *ein* Becher mit 5 g Einwaage ausreicht. Die im Folgenden angegebene Anzahl Becher ist also für die GalvT-Probe jeweils zu halbieren. In Abbildung 5.2 ist der Verlauf der Extraktion schematisch dargestellt.

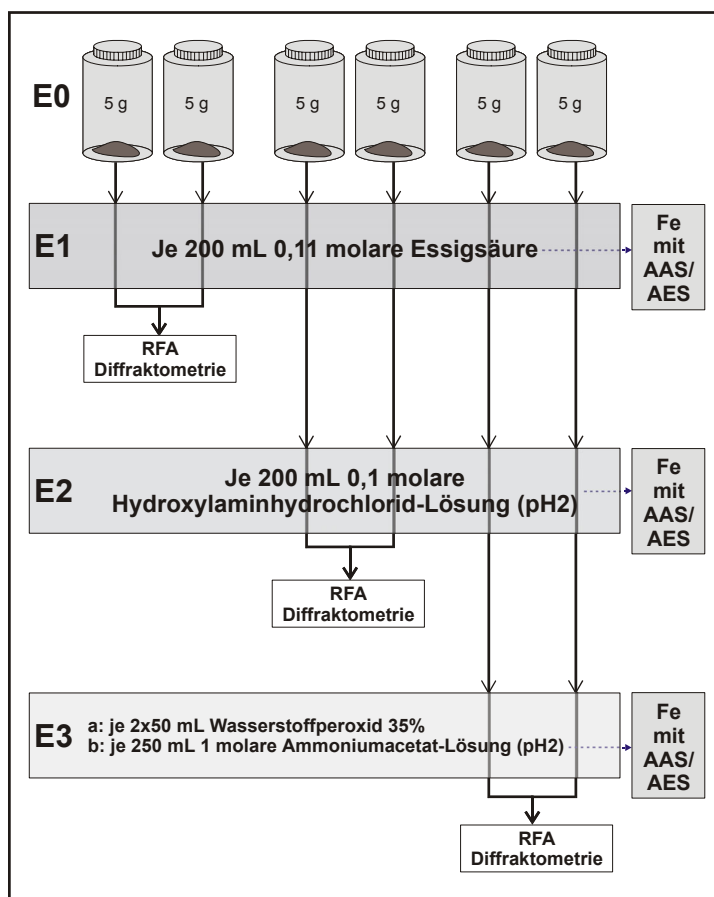


Abbildung 5.2 Durchführung der BCR-Extraktion

Die Extraktion wird folgendermaßen durchgeführt:

Schritt E1:

Je 6 Zentrifugenbecher werden mit 5 g Feststoff (Trockenmasse) und 200 mL 0,11 N Essigsäure versetzt (Dispenser). Durch manuelles Schütteln werden gleichmäßige Suspensionen hergestellt. Diese werden sofort ca. 16 Stunden bei 20 °C auf dem Horizontalschüttler bei

300 U/min bewegt, so dass der Feststoff in Suspension bleibt. Anschließend wird bei 10000 U/min ($17700 \cdot g$) 20 min bei 20 °C zentrifugiert und dann dekantiert. Jeweils 50 mL der Lösungen werden in einem Polypropylenfläschchen bei –18 °C bis zur Analyse gelagert. In Abweichung vom BCR-Schema wird der pH-Wert der Zentrifugate bestimmt. Wenn sich der pH-Wert um mehr als 0,4 erhöht hat, wird der Extraktionsschritt E1, ohne den Rückstand vorher zu waschen, wiederholt. (Die Essigsäurelösung hat vor der Extraktion einen pH-Wert von 2,9). Ansonsten wird der Rückstand mit je 100 mL bidestilliertem Wasser versetzt, 15 min geschüttelt, zentrifugiert und dekantiert. Das Waschwasser wird verworfen. Der Inhalt zweier Becher wird bei 40 °C getrocknet und vereinigt: Probe E1, bzw. bei wiederholten E1-Extraktionen E1/1, E1/2 usw.

Schritt E2:

Die restlichen 4 Becher werden mit 200 mL frisch hergestellter 0,1 M Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt und wie in Schritt E1 weiterbehandelt. (Ein Teil der Proben wird, ähnlich wie in Schritt E1, mehrfach extrahiert.) Wieder werden 2 Becher abgezweigt: Probe E2 (bzw. E2/1, E2/2..).

Schritt E3:

Zu den letzten beiden Bechern werden jeweils vorsichtig 50 mL Wasserstoffperoxidlösung gegeben und abgedeckt 1 h lang hin und wieder geschüttelt. Im Ölbad wird auf 85 °C erhitzt (1 h) und anschließend ohne Deckel fast bis zur Trockene eingedampft. Nach Zugabe weiterer 50 mL H₂O₂-Lösung wird diese Prozedur wiederholt. Nun werden je 250 mL 1 M Ammoniumacetatlösung zugefügt, 16 h geschüttelt, zentrifugiert, dekantiert und gewaschen (wie unter E1 beschrieben). Die Extraktionsrückstände der beiden Becher werden getrocknet und vereinigt: Probe E3.

Wasserstoffperoxid wird mittels 50 mL-Glaspipette (JCv 1 – 20 mL-Eppendorfpipette) zugegeben, alle anderen Lösungen mittels Dispenser. Der verwendete Dispenser lieferte relativ ungenaue, aber gut reproduzierbare Lösungsmengen. Daher wurde vor Beginn der Messungen durch Mittelung aus etwa 5 Messungen für jede der Extraktionslösungen die *Masse* bestimmt, die dem zuzugebenden Nennvolumen entspricht. Diese wurde für die weiteren Auswertungen herangezogen.

Jede Extraktion wurde zweifach durchgeführt (Ausnahme: GalvG (alt)). Da zu Beginn der Untersuchungen die Lagermöglichkeiten für die Lösungsproben sehr eingeschränkt waren, wurden anfangs nicht alle Lösungen gelagert, sondern von (maximal 12) gleichen Proben nur je zwei. Dies betrifft allerdings nur die Proben ZT.

Um die Anzahl der zu analysierenden Lösungen in einem akzeptablen Rahmen zu halten, wurden die beiden Lösungen, die zu derselben RFA-Probe gehören, i.d.R. vereinigt.

Da das am Institut vorhandene ICP-AES-Gerät während der Vorbereitungen für die Lösungsanalytik ausfiel, wurde ein großer Teil der Proben mittels AAS² nur auf das Element Eisen analysiert (GalvR, GalvT, ein Teil von GalvG, ZT). Wenn sehr viele gleiche Lösungen vorla-

gen (z.B. für die GalvR-Proben 38 gleiche Lösungen für den Schritt E1/1), wurden mehrere dieser gleichen Proben analysiert und deren Mittelwerte für die anderen Proben eingesetzt. Später bestand die Möglichkeit, selbst Messungen an dem ICP-AES-Gerät des FB 9 (Prof. Dr. Schreiber) durchzuführen. Alle Lösungen der Proben ZR und ZG, JCv und JC sowie der restlichen GalvG-Proben wurden hiermit analysiert, und zwar auf die Elemente Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Molybdän und Blei. Einige ausgewählte Extrakte wurden außerdem noch UV/vis-spektrometrisch auf ihren Huminstoffgehalt untersucht. Die bei 40 °C getrockneten Feststoffrückstände wurden mittels RFA sowie diffraktometrisch analysiert.

5.3.2 Besonderheiten bei den Extraktionen

Bei den Extraktionen der Galvanikböden fiel die gelbe Färbung vorwiegend der E1-Extrakte auf. Die Farbe der JC- und JCv-Extrakte war leicht bräunlich, wobei braune Flocken, die beim Dekantieren aufgewirbelt worden waren, in den Lösungen schwammen. Nach etwa ½ h Standzeit sedimentierten diese Flocken, so dass die Lösungsanalytik bei vorsichtiger Handhabung auch ohne Filtration durchgeführt werden konnte. Auf der Lösungsoberfläche war eine ölige Schicht zu erkennen. Mit fortschreitender Extraktion wurden diese und die Menge der Flocken geringer; die E3-Extrakte waren dem Augenschein nach frei davon. Die Ziegelei-Extrakte waren alle farblos und enthielten keine erkennbaren Feststoffanteile.

Die pH-Messungen zur Überprüfung der Vollständigkeit des ersten Extraktionsschrittes zeigten, dass die Essigsäureextraktionen für GalvR, GalvG, JC und JCv erst nach viermaliger, die für GalvT nach dreimaliger Durchführung abgeschlossen waren. Die Überprüfung der Vollständigkeit des Reduktionsschrittes (E2) wurde – ähnlich wie bei E1 durch pH-Bestimmungen – durch Messung der Redoxpotentiale versucht. Dies gelang jedoch nicht, da die Messwerte stark „wanderten“. Eine Messung unter Schutzgas hätte vielleicht mehr Erfolg gezeigt, ist aber aufgrund der großen Probenmenge und der nur kurzen Zeit, die zwischen Dekantieren und Messen liegen darf, nicht handhabbar. Kretzschmar (1991) gibt an, dass sich bei Redoxpotentialmessungen von Böden (auch unter Schutzgas) meist erst nach 20 – 50 Minuten konstante Werte einstellen.

Die Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Schritt E3 war nicht immer unproblematisch. Der Ziegeleiboden bereitete aufgrund seines geringen Organikanteils keine Probleme, während der Galvanikboden bei der ersten Behandlung mit H₂O₂ beim Erhitzen auf 85 °C zum (Über-)Schäumen neigte. Die Tonfraktion des Galvanikbodens reagierte nach beiden im BCR-Schema vorgesehenen H₂O₂-Zugaben noch so heftig, dass mit weiteren 50 mL behandelt wurde.

Sehr schwierig war die Durchführung bei der Julia Creek-Probe: Die Reaktion mit Wasserstoffperoxid verlief mit einer Verzögerung von einigen Minuten explosionsartig, so dass die JC-E3-Proben vollständig unbrauchbar waren. Die nächste Extraktion wurde daher nicht mit dem Original-Julia Creek-Ölschiefer (JC) durchgeführt, sondern mit dem oben genannten vorextrahierten Material (JCv). Doch auch hier war die Reaktion nicht weniger heftig. Daher wurde das Wasserstoffperoxid zunächst milliliterweise zugegeben und die immer noch sehr

starke Reaktion durch Eintauchen der Zentrifugenflasche in ein Eisbad gedämpft. Die Menge von insgesamt 100 mL H_2O_2 reichte bei weitem nicht aus, um die Oxidation der organischen Substanzen und der Sulfide abzuschließen (erkennbar an der immer noch sehr heftigen Reaktion und der dunklen Farbe der Probe). Insgesamt wurde der Zyklus *Zugabe von 50 mL H_2O_2 / 1 h Reaktion/ 1 h Erhitzen/ Einengen bei 85 °C* 11 mal durchgeführt. Es wurde zweimal mit Ammoniumacetatlösung extrahiert, und zwar nach 9-maliger und 11-maliger H_2O_2 -Zugabe. Danach zeigten die JCv-Proben eine hellgraue, z.T. auch leicht beige Farbe. Ein Totalaufschluss des Rückstandes von Schritt 3 wurde selbstverständlich nicht durchgeführt, da das nach E3 verbliebene Material mittels RFA analysiert wurde.

5.4 Königswasseraufschluss analog DIN 38414 Teil 7 (S7)

Chemikalien: Salzsäure und Salpetersäure, beide p.a., von J.T. Baker.

Von den beiden Bodenproben sowie JCv (40 °C getrocknet, < 63 µm gemahlen) wurden jeweils 3 g analog zur o.g.Vorschrift aufgeschlossen. Jeder Aufschluss wurde zweifach durchgeführt; keine Probe ging dabei vollständig in Lösung (Rückstand Galvanik-Boden ca. 55 %, Ziegelei ca. 80 %, JCv ca. 40 %). Die Norm sieht vor, dass nach dem Aufschluss jeweils der gesamte Kolbeninhalt mitsamt Feststoff auf 100 mL aufgefüllt wird. Hierdurch wird das Ergebnis der nachfolgenden Lösungsanalytik auf die Elemente V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo und Pb mittels ICP-AES mehr oder weniger verfälscht, da keine genaue Aussage über das tatsächliche Lösungsvolumen gemacht werden kann.

Zusätzlich zu der Lösungsanalytik wurden die Rückstände der jeweils gleichen Proben vereinigt und analysiert (RFA und Diffraktometrie).

5.5 Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser analog DIN 38414 Teil 4 (S4)

Das gleiche Probenmaterial, mit dem der Königswasseraufschluss durchgeführt wurde, wurde einer Elution mit bidestilliertem Wasser unterzogen. Auch hier wurden Doppelbestimmungen durchgeführt, jede Probe wurde nur einmal eluiert. Folgende Abweichungen von der o.g. DIN-Norm wurden durchgeführt: Die Proben wurden nicht unzerkleinert, sondern auf < 63 µm gemahlen eingesetzt, damit die Ergebnisse mit denen der sequentiellen Extraktion vergleichbar sind. Weiterhin wurden nicht 100 g Probe mit 1 L Wasser versetzt, sondern 10 g mit 0,1 L Wasser. Hierdurch konnte die Extraktion in denselben Zentrifugenbechern, die auch für die sequentielle Extraktion benutzt wurden, durchgeführt werden und die Proben brauchten für die anschließende Zentrifugation (10000 U/min, 10 min) nicht umgefüllt werden.

Die Lösungen wurden mittels ICP-AES auf die o.g. Elemente analysiert, die Rückstände wurden mit der RFA und diffraktometrisch untersucht.

5.6 Extraktion von Huminstoffen mit Natronlauge

Da, wie bereits erwähnt, viele Extrakte der Galvanik- und Julia Creek-Proben gelb bzw. bräunlich gefärbt waren und durch AAS- bzw. ICP-AES-Messungen eine Färbung durch Eisen ausgeschlossen werden konnte, wurden die Proben GalvR, GalvG (neu), GalvT, ZR und JCv auf ihren Gehalt an Huminstoffen untersucht. Es wurde das von Rump und Scholz (1995) für Kompost und Boden beschriebene Verfahren, leicht verändert, angewendet.

Jeweils etwa 10 g der gemahlenen, bei 40 °C getrockneten Proben wurden mit 250 mL 0,1 M NaOH über Nacht in o.g. Zentrifugenbechern extrahiert. Da Vorversuche gezeigt hatten, dass für die Galvanik-Ton-Probe das L/S-Verhältnis von 25:1 zu groß war, wurden hier nur 5 g mit 250 mL Natronlauge versetzt. Jede Extraktion wurde zweifach durchgeführt.

Die Proben wurden zentrifugiert (10 min bei 10000 U/min) und dekantiert. Alle Galvanik-Lösungen waren tiefbraun gefärbt, ZR und JCv nur ganz leicht gelblich.

Von diesen NaOH-Lösungen wurden jeweils 50 mL abgenommen und bis zu den ICP-AES- und UV/vis-Untersuchungen eingefroren. Die restlichen 200 mL Lösung wurden mit 1 M HCl auf einen pH-Wert von ca. 1 gebracht. Bei den Galvanik-Proben fielen sofort Huminsäuren (rotbraun) aus, bei den JCv- und ZR-Proben waren die auftretenden Niederschlagsmengen vernachlässigbar. Die salzsauren Lösungen wurden über Nacht stehen gelassen und dann zentrifugiert (s.o.). Die Niederschläge (Huminsäuren Galvanik) wurden bei 105 °C getrocknet, auf Polypropylenfilter aufgebracht und mit der RFA qualitativ vermessen (Methode nach Sulkowski et al., 1996).

Von den salzsauren Lösungen wurden je 50 mL eingefroren (= Fulvosäurelösungen).

Die nach der NaOH-Extraktion verbliebenen JCv- und ZR-Rückstände wurden gewaschen (100 mL Wasser), getrocknet und diffraktometrisch sowie mittels RFA vermessen.

Die bereits einmal mit Natronlauge extrahierten Galvanik-Böden wurden nach demselben Verfahren ein zweites Mal behandelt. Beim Ansäuern der Lösungen mit Salzsäure fielen wieder Huminsäuren aus, deren Menge aber zu gering für eine Separierung und Vermessung war. Die Rückstände der Galvanik-Proben wurden weiter wie die der JCv- und ZR-Proben behandelt.

6 Analytik und Ergebnisse

6.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

6.1.1 Analytik

Die Böden und der Ölschiefer sowie die Extraktionsrückstände wurden auf ihre Gehalte an folgenden Elementen untersucht: Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ba und Pb. (Aufgrund analytischer Probleme (s.u.) wurden die Chromgehalte von JC und JCv nicht bestimmt.) Dazu wurden von den bei 40 °C getrockneten und auf kleiner 63 µm gemahlenden Proben unter Zumischung von 10% Hoechst-Wachs C Pulverpresslinge hergestellt (Tablettenpresse Herzog HTP40).

Die Messungen wurden mit einem Siemens SRS 3000-Röntgenfluoreszenzspektrometer mit Rhodiumröhre durchgeführt, das zugehörige Mess- und Auswerteprogramm war Spectra 3000. Jede Probe wurde fünffach gemessen. Die Messparameter für die einzelnen Elemente sowie die mittleren Nachweisgrenzen und Kalibrationsdaten sind im Anhang A.1 aufgeführt. Es standen 27 zertifizierte Standards für die Kalibration zur Verfügung (18 Böden sowie 9 Sedimente). Zur Vermessung der Böden wurde das Mess- und Auswerteprogramm *extrakt.qan* erstellt, das für die Kalibration nur Böden benutzt. Die Matrixkorrektur wurde fast ausschließlich mit der Methode der Fundamentalparameter, die zum genannten Messprogramm Spectra 3000 gehört, durchgeführt. Nur für wenige Elemente war die zusätzliche Einführung eines empirischen Koeffizienten notwendig (Na, Mg, P); Linienüberlappung musste bei folgenden Elementen korrigiert werden: P (Rh), V (Ti), Co (Fe), Ni (Co, Cr), Y (Rb), Zr (Sr), Mo (Zr), Ba (Ti). Die Überlappung von Cd $K\alpha_{1,2}$ mit Rh $K\beta_{1,3}$ (Röhre) ist so stark, dass sinnvolle Messungen nur durchführbar sind, wenn die Proben deutlich mehr Cd enthalten als dies hier der Fall ist. Obgleich die Bestimmung dieses Elementes im BCR-Schema vorgesehen ist (neben Cr, Cu, Ni, Pb und Zn), musste hier also darauf verzichtet werden.

Das Messprogramm *extrakt.qan* eignete sich nicht für die Julia Creek-Proben, da diese (zumindest vor den Extraktionen) sehr reich an Calcium und Schwefel sind. Das Programm *sediment.qan* bezieht auch die Sediment-Referenzproben (bis etwa 2% S) in die Kalibration ein. Bei den Messungen traten dennoch folgende Schwierigkeiten auf: die S-Konzentrationen der Proben JC(v) E0, E1 und E2 waren so hoch, dass der Untergrundmesspunkt für den Schwefel auf der Flanke des Peaks lag. Die Intensitäten für das Calcium in den Proben JC(v) E0, S4, NaOH überschritten die für eine sinnvolle Auswertung der Signale durch den Detektor zulässigen Werte deutlich (Detektortotzeit). Für diese Fälle fand das Programm *puzzle.qan* Anwendung, in dem die Leistung der Röhre für das Ca reduziert und der Untergrundmesspunkt für den Schwefel angepasst sind. Zusätzlich wurde eine Überlappungskorrektur für die Phosphor-Messungen eingeführt, da der P $K\alpha_{1,2}$ -Peak bei hohen Ca-Konzentrationen von Ca $K\beta_{1,3}$, 2. Ordnung, überlagert wird. Ansonsten entsprechen die Programme *sediment.qan* und *puzzle.qan* im Wesentlichen dem Bodenprogramm *extrakt.qan*. Alle geben die Messer-

gebnisse für die Haupt- und Nebenelemente als Oxide aus (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO , TiO_2 , Fe_2O_3). Dies ist für eine korrekte Matrixkorrektur wichtig, da Sauerstoff nicht quantitativ bestimmt werden kann, aber sicherlich ein Hauptelement in allen silikatischen Materialien ist. Die Messwert-Ausgabe als Oxide soll aber keinesfalls ausdrücken, dass die entsprechenden Elemente tatsächlich in dieser Form in den Proben vorliegen.

Die bei den Huminstoffextraktionen angefallenen Huminsäuren wurden, wie bereits erwähnt, auf Polypropylenfilter präpariert und nur qualitativ untersucht, da von dem Material einerseits nicht genug vorhanden war, um Pulverpresslinge herzustellen und andererseits mangels geeigneter Standards auch keine Möglichkeit zur Kalibration bestand. Analysiert wurden die Winkelbereiche $10 - 90^\circ 2\theta$ mit dem Kristall LiF 100 (Elemente ab $Z = 22$ (Ti)), $35 - 146,5^\circ$ mit dem PET-Kristall (Elemente von $Z = 13$ (Al) bis $Z = 22$ (Ti) sowie $15 - 30^\circ$ mit dem OVO 55-Kristall (Elemente von $Z = 11$ (Na) bis $Z = 14$ (Si)).

6.1.2 Ergebnisse

Im Anhang A.2 sind die gemessenen Elementgehalte der Pulverpresslinge aufgeführt, wobei die Angaben als Oxidgehalt bereits in einfache Elementgehalte umgerechnet wurden. Außerdem sind die Einwaagen für die Extraktion, aus deren Rückständen je eine Tablette (40°C getrocknet) hergestellt wurde und die entsprechenden Trockenmassen angegeben. Messwerte, die nicht im Kalibrationsbereich des Messprogrammes lagen, sind hinterlegt dargestellt, Messwerte unter der Nachweisgrenze werden durch das <-Zeichen gekennzeichnet. Weiterhin sind die RFA-Ergebnisunsicherheiten der Messwerte angegeben. Diese wurden leicht modifiziert gemäß DIN 51418-2 für *lineare* Kalibration berechnet. Die in der DIN vorgeschlagene Fehlerberechnung nach Plesch (Plesch, 1988) verlangt deutlich mehr Referenzproben als hier zur Verfügung standen.

Folgende Formel diene als Berechnungsgrundlage:

$$\Delta c = t_{f,1-\alpha} \cdot s_{ref}(c) \cdot \sqrt{\frac{N - 1}{N - p}} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{N \cdot q} + \frac{(\bar{c}_A - \bar{c}_{ref})^2}{\sum_i^n (c_{Ai} - \bar{c}_{ref})^2}} \quad (\text{Gl. 6.1})$$

$t_{f,1-\alpha}$	Student-Faktor für $S = 95\%$
$s_{ref}(c)$	Standardabweichung der Kalibration des Analyten A („sigma“ in Tabelle A.1 im Anhang)
N	Anzahl der Gehaltsstufen
p	Anzahl der zu bestimmenden Koeffizienten in der Kalibrier- und Auswertfunktion
m	Anzahl der Parallelbestimmungen der Analysenprobe (= 5)
q	Anzahl der Wiederholungsmessungen der Referenzproben (= 5)
\bar{c}_A	Konzentration Analyt in der Probe in % bzw. $\mu\text{g/g}$
\bar{c}_{ref}	Mittelwert der Konzentrationen der Referenzproben (% o. $\mu\text{g/g}$)
c_{Ai}	Konzentration des Analyten in Referenzprobe i (% o. $\mu\text{g/g}$).

Die Messergebnisse der extrahierten Böden sind wenig aussagekräftig. Sie geben an, wie hoch der Gehalt des Analyten *bezogen auf die Masse des Restbodens* ist (% bzw. µg/g). Um daraus auf die Menge, die von der eingesetzten Masse des Analyten noch übrig ist, zu schließen, müsste man einfach den gemessenen Wert mit der genauen Restmasse multiplizieren. Gerade hier liegt jedoch ein Problem. Die restliche Masse kann zwar durch einfaches Wiegen sehr genau bestimmt werden, eignet sich aber aus folgenden Gründen nicht zur Umrechnung:

- Bei jedem Extraktionsschritt gehen beim Dekantieren kleine Mengen des Bodens verloren. Die Konzentrationen in den Extraktionsrückständen werden dadurch nur unwesentlich verändert, da sich ja lediglich das Feststoff- zu Extraktionsmittelverhältnis *leicht* verringert. Durch Multiplikation des Messwertes mit der zu geringen Masse aber werden auch alle absoluten Analytgehalte zu gering. Da die verloren gegangenen Mengen streuen, werden die Ergebnisse relativ ungenau.
- Die Böden sowie die Extraktionsrückstände werden vor den Messungen bei 40 °C getrocknet, enthalten also noch relativ viel Wasser. Man kann nicht davon ausgehen, dass die Trockenmassen (105 °C) sich durch die Extraktion nicht ändern.

Daher wird hier ein anderer Weg eingeschlagen: Die Eisenkonzentrationen in den Extrakten werden mittels Flammen-AAS bzw. ICP-AES bestimmt. Daraus lässt sich die aus dem Boden extrahierte absolute Menge Eisen bestimmen. Die Differenz zwischen dem Absolutgehalt des Bodens vor der Extraktion und der aus der Lösung bestimmten Menge muss also den Absolutgehalt des Extraktionsrückstandes an Eisen ergeben. Der relative Gehalt wurde mittels RFA gemessen. Das Element Eisen wurde ausgewählt, da es in allen Böden im %-Bereich vorliegt und sowohl mittels RFA als relativ schweres Element genau bestimmbar ist, als auch in den Lösungen in Konzentrationen vorliegt, die mit der AAS bzw. ICP-AES gut messbar sind.

Die Restkonzentrationen für alle anderen Analyten, bezogen auf die ursprünglich eingesetzte trockene Bodenmasse, werden folgendermaßen errechnet:

$$c_{A_{Rest}} = \frac{c_A \cdot 100\%}{c_{Fe} \cdot w_T} \cdot \left(c_{Fe0} - \frac{2 \cdot \sum c_{Lsg_n} \cdot m_{Lsg_n}}{10000 \cdot m_{Einw}} \right) \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Hierbei sind:

- $c_{A_{Rest}}$ Konzentration des Analyten A im Extraktionsrückstand, bezogen auf die zu Beginn der Extraktion eingesetzte Trockenmasse in % bzw. µg/g.
- c_A Konzentration des Analyten A im Extraktionsrückstand in % bzw. µg/g des Rückstands.
- c_{Fe} Eisenkonzentration im Extraktionsrückstand in % des Rückstands.
- c_{Fe0} Eisenkonzentration im Boden vor der Extraktion in %.
- c_{Lsg_n} Eisenkonzentration in µg/g in der Extraktionslösung n; n = 1 bis Anzahl der an der Probe durchgeführten Extraktionsschritte.

- m_{Lsg_n} Masse der Extraktionslösung pro Zentrifugenbecher, i.d.R. 199,78 g für E1, 200,57 g für E2, 258,57 g für E3.
- m_{Einw} Einwaage Boden pro Becher in g (bei 40 °C getrocknet).
- w_T Trockenrückstand der Probe vor der Extraktion nach DIN 38414 Teil 2 (S2);

$$w_T = \frac{\text{Masse der bei } 105^\circ\text{C getrockneten Probe [g]}}{\text{Masse der bei } 40^\circ\text{C getrockneten Probe [g]}} \cdot 100\%.$$

Der Faktor 2 in Gl. 6.2 wird weggelassen, wenn die RFA-Tablette aus dem Inhalt nur eines Probenbeckers hergestellt wurde, wie dies bei den GalvT-Proben der Fall ist.

Die Extraktionen sind, da sie mit vielen Manipulationen verbunden sind, mit ebenso vielen Fehlern behaftet:

Neben Messfehlern (RFA, AAS, ICP-AES) treten Fehler beim Wiegen des Bodens auf sowie beim Abfüllen der Lösungen mit dem Dispenser; es kann, wie oben bereits erwähnt, beim Dekantieren Boden verloren gehen, es verbleiben immer kleine Reste der Extraktionslösung bzw. des Waschwassers nach dem Dekantieren in den Bechern. Einige Proben mussten für die Messung mittels AAS bzw. ICP-AES verdünnt werden, was ebenfalls Ungenauigkeiten zur Folge hat.

Die Maximalfehler $\Delta c_{A_{Rest}}$ wurden gemäß

$$\Delta y_{\max} = \sum_{r=1}^n \left| \frac{\delta f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\delta x_r} \Delta x_r \right| \quad (\text{Gl. 6.3})$$

berechnet. Hierbei entspricht $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ der Konzentration $c_{A_{Rest}}$ aus Gl. 6.2, x_i und x_r sind entsprechend die in dieser Gleichung auftretenden Variablen c_A , c_{Fe} usw. Für den Maximalfehler der Restkonzentration gilt: $\Delta c_{A_{Rest}} = \Delta y_{\max}$.

Δx_r sind die mittleren Fehler für die einzelnen Variablen:

Δc_A , Δc_{Fe} und Δc_{Fe0} Fehlerwerte für die RFA-Messwerte (siehe Anhang A.2); die Standardabweichungen der Wiederholungsmessungen der selben Probe konnten vernachlässigt werden.

Δc_{Lsg_n} Fehlerwerte für die AAS- bzw. ICP-AES-Eisen-Messwerte.

Δm_{Lsg_n} $\Delta m_{EssigsäureE1/1} = 0,02$ g, alle anderen Lösungen 1 g

Δm_{Einw} 0,0002g.

Δw_T ca. 0,01 %

Für fast alle Proben liegen mindestens Doppelbestimmungen vor. Der Anhang A.3 enthält die Mittelwerte der nach der oben beschriebenen Umrechnung erhaltenen Daten sowie die ent-

sprechenden Ergebnisunsicherheiten, zu denen die Mittelwertabweichungen hinzuaddiert wurden. Daten, die keine Mittelwerte darstellen, sind grau hinterlegt. Werte unterhalb der Nachweisgrenzen wurden vereinfachend als Null angenommen.

6.1.2.1 BCR-Extraktionen

Die Bezeichnung der Extraktionsdaten erfolgt nach folgendem Schema: *EX* steht für den Extraktionsschritt (also *E0* für die nicht extrahierte Probe, *E1* für die Extraktion mit Essigsäure, *E2* für diejenige mit Hydroxylaminhydrochlorid, *E3* für die Wasserstoffperoxid/Ammoniumacetat-Extraktion). Durch die Zahl hinter dem folgenden Schrägstrich wird angegeben, wie oft der entsprechende Schritt an dieser Probe durchgeführt wurde. Ist hier nichts angegeben, wurde nur einfach extrahiert. Beispiel: Eine Probe *E1/4E2/2E3* wurde vierfach mit Essigsäure, zweifach mit Hydroxylaminhydrochlorid und einmal mit Wasserstoffperoxid/Ammoniumacetat extrahiert. *E3/2* bezeichnet Proben, die nach der Oxidation zweifach mit Ammoniumacetat extrahiert wurden; die Anzahl der Oxidationsschritte geht nicht in die Probenbezeichnung ein, da sie innerhalb einer Probenreihe für alle Proben gleich war (s. Kapitel 5.3.2). Im *Text* sind jeweils die Bezeichnungen für die einzelnen Probenmaterialien vorangestellt (GalvR = Galvanikboden nur getrocknet, gesiebt, gemahlen, GalvG = Galvanikboden Fraktion > 2 µm, GalvT = Galvanikboden < 2 µm, analog ZR, ZG, ZT für den Ziegelei-Boden, JC = Julia Creek-Ölschiefer nur getrocknet, gesiebt, gemahlen, JCv = Julia Creek-Ölschiefer vor-extrahiert, s. Kapitel 4.2).

Graphische Darstellungen der Extraktionsverläufe befinden sich in den Anhängen A.9 bis A.13: Auf der x-Achse ist jeweils der Extraktionsschritt, auf der y-Achse die verbleibende Konzentration (in % oder µg/g), bezogen auf die eingesetzte Trockenmasse aufgetragen. Es wurde bewusst nicht ein auf die Konzentrationsdifferenzen angepasster Ausschnitt gewählt, vielmehr zeigen die Darstellungen den Konzentrationsbereich von 0 (% bzw. µg/g) bis etwa zur Maximalkonzentration. Hierdurch sind eine Einordnung der Daten und Vergleiche zwischen den Kurven leichter möglich. Weiterhin wurden für die Galvanik-Proben die y-Achsen-Skalierungen möglichst so gewählt, dass sie bei unterschiedlichen Abbildungen für dieselben Elemente gleich sind. Dies führt bei einigen Abbildungen zu schlecht ausgenutzten Graphikflächen, vereinfacht aber einen Vergleich mit den entsprechenden anderen Kurven für diese Proben erheblich. Abbildungen für einzelne Elemente sind jeweils nach Ordnungszahl sortiert; werden die Werte für mehrere Elemente in einem Bild dargestellt (Anhang A.9), sind immer Elemente mit vergleichbar hohen Konzentrationswerten zusammengefasst.

Die Abbildungen 1 bis 6 im Anhang A.9 zeigen jeden einzelnen Extraktionsschritt für die jeweils längsten an einer Probe durchgeführten Extraktionen (z.B. GalvR *E1/1*, *E1/2*, *E1/3*, *E1/4*, *E2/1*, *E2/2*, *E2/3*, *E2/4*, *E3/1*, *E3/2*). Die Daten für GalvR sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt, diejenigen für GalvG in 3 und 4, für JCv in 5 und 6.

In Anhang A.10 (1 bis 14) sind die Auswirkungen mehrfacher Extraktion mit Essigsäure auf den Extraktionsverlauf graphisch dargestellt: Die schwarzen *E1/1*-Kurven z.B. charakterisieren die Extraktionen *E1/1E2/1E3/1*, die blauen *E1/4*-Kurven entsprechend *E1/4E2/1E3*. (GalvR: Abbildungen 1 bis 5, GalvG (alt) 6 bis 10, JCv 11 bis 14 in Anhang A.10).

Ganz analog erfolgt die Darstellung der Mehrfach-Extraktionen mit Hydroxylaminhydrochlorid (Abbildungen 1 bis 14 im Anhang A.11): Ausgehend von vierfach mit Essigsäure extrahierten Proben wurden bis zu vier E2-Extraktionen (GalvR) durchgeführt. Die rote E2/2-Kurve zum Beispiel stellt die E1/4E2/2E3/1-Extraktion dar. (GalvR: Abbildungen 1 bis 5, GalvG (alt): 6 bis 10, JCv: 11 bis 14).

In den Abbildungen 1 bis 14 im Anhang A.12 werden für die Galvanik- und die Ziegeleiprobe die Extraktionsverläufe der Roh-, Grob- und Tonproben vergleichend dargestellt (Galv: Abbildungen 1 bis 5, Z: 6 bis 10). Entsprechend sind die JC- und die JCv-Extraktionen (Abbildungen 11 - 14) abgebildet. Die Extraktionsfolgen, die auf der x-Achse einfach mit E1, E2, E3 angegeben sind, variieren bei den unterschiedlichen Reihen: GalvR, GalvG: E1/4E2/2E3/1, GalvT: E1/3E2/1E3/1, ZR, ZG, ZT: E1/1E2/1E3/1, JC: E1/4E2/1, JCv: E1/4E2/2E3/2. Wie an den Graphiken in Anhang A.12, 1 bis 5 zu erkennen ist, stimmen die Ergebnisse der Extraktionen von GalvG (neu) (in den Abbildungen einfach Galvanik (grob) genannt) und GalvG (alt) sehr gut überein. Lediglich die Anfangs-Arsen- und Molybdängehalte sind außerhalb des durch die Ergebnisunsicherheit vorgegebenen Toleranzbereiches. Die Ergebnisse, die mit der „alten“ Galvanikprobe nur durch Einfachbestimmungen erzielt wurden, können also ohne weiteres auf das zuletzt aus München erhaltene Probenmaterial („neu“, Doppelbestimmungen) übertragen werden. Daher wird im Folgenden i.d.R. keine Unterscheidung zwischen den beiden Teilproben mehr erfolgen.

Die Extraktionsreihen zeigen für fast alle Elemente und Proben innerhalb der Ergebnisunsicherheiten gleich bleibende oder sinkende Konzentrationen. Auffällig sind jedoch die Kurven für die Elemente Phosphor und Chrom: Viele Phosphorwerte, aber nicht alle, steigen von E2 zu E3 deutlich an. Alle Proben, die diese erhöhten Werte zeigen, wurden jeweils mit denselben Ammoniumacetat-Extraktionslösungen behandelt. Offensichtlich wurden die Proben also durch diese Lösungen mit Phosphor kontaminiert. Die entsprechenden Werte werden bei der Diskussion der Ergebnisse nicht berücksichtigt. Nicht so leicht zu erklären ist der Verlauf der Chrom-Daten: Auch hier zeigen mehrere Proben erhöhte Werte, aber unabhängig vom Extraktionsschritt und den verwendeten Lösungen. Die Mehrfachbestimmungen sind bei einigen der „Ausreißer“ unterschiedlich, bei einigen gleich. Ein Grund für die Ausreißer konnte nicht gefunden werden; die mittels ICP-AES untersuchten Extraktionslösungen zeigten keine Auffälligkeiten. Die Chrom-Reihen sind dementsprechend nur vorsichtig zu interpretieren.

Eine genauere Analyse der RFA-Ergebnisse für die sequentiellen Extraktionen erfolgt im Kapitel 7.

6.1.2.2 S7-Aufschluss

Normalerweise ist nur eine Untersuchung der erhaltenen *Lösungen* im DIN-Verfahren vorgesehen. Da aber ausreichende Mengen an Rückständen blieben, wurden an diesen zusätzlich RFA-Bestimmungen durchgeführt.

Aufgrund von Problemen, die in der S7-Methode begründet sind (s. Abschnitte 5.4 und 6.4), war eine für eine sinnvolle Umrechnung der Feststoffrückstände gemäß Gl. 6.2 genügend

präzise Eisenbestimmung nicht möglich. Daher erfolgt hier ein Vergleich der S7-Proben mit den E0- und E3-Proben anhand der Werte aus Anhang A.2 (Konzentrationen bezogen auf die Masse des erhaltenen *Rückstandes*).

Galvanikboden

Die S7-Proben sind, sowohl verglichen mit den E0- als auch den E3-Proben, immer noch relativ reich an Spurenelementen, besonders Ba, Pb, Ni, Zn. Die Eisen-, Calcium- und Schwefelgehalte sind nach dem Aufschluss deutlich geringer geworden; allerdings ist die sequentielle Extraktion für Ca und S effektiver: 0,16% Ca und kein nachweisbarer Schwefel nach dem letzten Extraktionsschritt stehen 1,25% Ca und 405 µg/g Schwefel im Rückstand des S7-Aufschlusses gegenüber. Da es nicht wahrscheinlich ist, dass unter den stark sauren Aufschlussbedingungen noch Reste des Dolomits übrig bleiben (wogegen auch der niedrige Mg-Gehalt des Rückstandes spricht), treten offenbar Fällungsreaktionen (von CaSO_4 oder CaC_2O_4 z.B.) auf, die die gerade gelösten Elemente sofort wieder aus der Lösung entfernen. (Diffraktometrisch konnten allerdings keine Calciumsulfat- oder -oxalat-Mineralen nachgewiesen werden, was daran liegen kann, dass einerseits zu geringe Mengen der gefällten Phasen vorhanden sind und andererseits das frisch gefällte Material zu feinkörnig (röntgenamorph) und/oder schlecht kristallin ist.)

Ziegeleiboden

Die Spurenelementgehalte des Rückstandes sind i.d.R. niedriger als in den entsprechenden E0- und E3-Proben, besonders die Mn-, Fe- und P-Konzentrationen. Die Elemente Ba und Zr sind im Aufschlussrückstand gegenüber E3 angereichert.

Julia Creek-Ölschiefer

Hier haben sich die Gehalte an den meisten Spurenelementen (besonders V und As) deutlich gegenüber E0 und auch E3 erniedrigt. Der Schwefelanteil im S7-Rückstand ist mit 1% gegenüber 0,01% im Rückstand der sequentiellen Extraktion jedoch sehr hoch. Der Schwefel in der S7-Probe kann nicht aus Pyritresten stammen, da Pyrit unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist, der Fe-Wert mit 0,22% zu niedrig ist und im Diffraktogramm kein Pyrit nachgewiesen werden kann. Auch die Ca-Konzentration sinkt nicht so stark wie bei der sequentiellen Extraktion ab. Für beide Effekte können, wie bereits beim Galvanikboden, sehr wahrscheinlich Fällungsreaktionen verantwortlich gemacht werden. Das Verhältnis Probenmasse:Aufschlusslösung (bezogen auf die fertige, mit Wasser verdünnte Lösung) ist mit 1 g:33 g sehr hoch. Das Löslichkeitsprodukt von $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ von Calciumsulfat (Mortimer, 1980) wird durch Auflösen des Dolomits im Galvanikboden bzw. des Calcits³ im Ölschiefer klar überschritten. Bei der sequentiellen Extraktion werden je 1 g Feststoff mit 130 g bis 420 g Extraktionslösung behandelt (je nach Anzahl der Wiederholungen). Die Gefahr, dass Fällungen auftreten, ist allenfalls in Schritt E1/1 für Galv und JC(v) vorhanden, wobei das gefällte

3 siehe Diffraktometrie-Ergebnisse

Material während der folgenden Extraktionsschritte wieder gelöst werden kann, also i.d.R. allenfalls verschleppt wird.

Sicherlich spielen bei einem S7-Aufschluss, bei dem relativ viel Feststoff ungelöst bleibt, auch Readsorptionseffekte eine wichtige Rolle. Zusammenfassend kann man sagen, dass der S7-Aufschluss weder zur Feststellung des Gesamtgehaltes an Elementen noch zur Feststellung der Stabilität einzelner Phasen geeignet ist.

6.1.2.3 S4-Elution

Ein Vergleich der Elementgehalte der S4-Proben mit den E0-Werten (beide im Anhang A.3) zeigt, dass die Elution mit destilliertem Wasser alle Proben nahezu unverändert lässt. Signifikante Änderungen treten bei den Schwefel- und Phosphorgehalten auf: Ca. 40% des *Schwefels* werden aus dem GalvR-Boden (1767 µg/g in E0, 1045 µg/g nach S4), 14% aus dem JCv-Schiefer (2,0% in E0, 1,7% nach S4) herausgelöst. Die Grobfractionen des Galvanikbodens setzen erwartungsgemäß weniger Schwefel frei (jeweils 20% der in GalvG noch verbliebenen ca. 1000 µg/g S), da diese bereits bei der Korngrößentrennung mit bidestilliertem Wasser behandelt wurden (siehe auch Kapitel 6.6). Da der Ziegeleiboden nahezu frei von Schwefel ist, sind hier keine Änderungen feststellbar. Weiterhin werden, außer bei der JCv-Probe, kleinere Mengen *Phosphor* gelöst (< 10% des E0-Gehaltes für GalvR, ca. 18% für ZR). Da die Ergebnisunsicherheiten gerade für diese beiden Elemente aber sehr hoch sind, sind die genannten %-ualen Änderungen nur für eine größenordnungsmäßige Einordnung brauchbar.

6.1.2.4 Huminstoffproben

Es wurden einerseits die Rückstände der Extraktionen mit 0,1 N Natronlauge quantitativ (Anhang A.3) und die mit Salzsäure gefällten Huminsäuren qualitativ mittels RFA untersucht.

Die Feststoffrückstände enthalten, bezogen auf die eingesetzte Masse, alle mehr Na als die Ausgangsproben, was beim Einsatz von Natronlauge auch zu erwarten war. Ansonsten verändern sich die meisten Elementgehalte durch die Extraktion nicht oder nur geringfügig.

In den Galvanikböden nehmen die Gehalte an P, S, Ni und Cu deutlich ab (P um 20 – 30%; S 70% für GalvR, 55 bzw. 45% für GalvG und GalvT; Ni ca. 10%, Cu 35% bei GalvR und G, 45% bei GalvT); die Ziegelei-Roh-Proben geben etwa 25% ihres P-, die JCv-Proben etwa 18% ihres S- und ca. 24% ihres Mo-Gehaltes ab. Da die Eisengehalte bei allen Proben nahezu gleich bleiben, kann man davon ausgehen, dass so gut wie keine Eisenoxide in Lösung gegangen sind, was bei der Extraktion mit Natronlauge immer eine Gefahr darstellt.

Die qualitative Analyse der mit Salzsäure aus den Natronlaugeextrakten der Galvanikproben gefällten Huminsäuren erbrachte folgende Ergebnisse: Die Proben enthalten die Elemente Na, Mg, Al, Si, P, S, Ca, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr und außerdem auch Br. Chlor und Kalium können ebenfalls vorhanden sein, sind aber wegen der Hinterlegung der Probe mit Bechern aus KCl nicht nachweisbar (auch durch den Vergleich mit einer Blindprobe nicht). Die Eisen- und Brom-Gehalte sind in der GalvG-Probe höher als in GalvR und GalvT. Ansonsten zeigen die drei Proben ähnliche Spektren mit vergleichbar hohen Intensitäten. Hierbei muss man beach-

ten, dass das Feststoff:Natronlauge-Verhältnis für die GalvT-Probe nur halb so hoch wie bei den anderen Proben war. Die Ergebnisse widersprechen den mit den Extraktionsrückständen gewonnenen nicht: Alle Elemente, die erkennbar aus dem Boden herausgelöst wurden, erscheinen auch in den Huminsäurespektren. Durch die sehr starke Anreicherung der Elemente in den Huminsäuren findet man naturgemäß mehr Elemente als dies bei Betrachtungen der Unterschiede zwischen den Böden vor und nach der Extraktion sein kann; Differenzen bei den Hauptelementen der Böden im XXX µg/g-Bereich sind mittels RFA nicht feststellbar.

6.2 Diffraktometrie

6.2.1 Analytik

Zur Ermittlung des Mineralgehaltes der Proben und deren Extraktionsrückständen wurden Pulverschüttpräparate bzw. für die Tonproben Texturpräparate (s.u.) angefertigt. Die Messungen erfolgten mit einem Siemens D500-Röntgendiffraktometer in θ - θ Anordnung mit Kupfer-Röhre und Sekundärmonochromator, die Auswertung mit dem zugehörigen Programm Diffrac-AT und der JCPDS-Datenbank (1991).

Die Messparameter für die Pulverschüttpräparate sind im Folgenden aufgeführt, in Klammern stehen die Parameter für die Texturpräparate, falls diese hiervon abweichen:

Röhrenspannung/-strom: 40 KV/40 mA

Divergenzblende/Streustrahlblende/Detektorblende: V20/V20/keine

Messbereich 2θ : 1 bis 100 ° (2 bis 30 °)

Schrittgröße/Messzeit pro Schritt: 0,02 °/5 s (0,02 °/1,5 s)

6.2.1.1 Tonmineralanalytik

Tonmineralpartikel bestehen in der Regel aus Plättchen. Wenn man die Proben so präpariert, dass diese Plättchen parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet sind, dann werden im Diffraktogramm die 00l-Reflexe, verglichen mit einem Pulverschüttpräparat, verstärkt und alle anderen Reflexe werden schwächer oder fehlen ganz. Durch diese Vorgehensweise wird die Auswertung sehr vereinfacht, da gerade die 00l-Reflexe für die verschiedenen Tonminerale charakteristisch sind. Da einige Reflexe sich überlagern, ist es sinnvoll, noch einige weitere Präparationsschritte anzuschließen: Beim Erhitzen auf 350 °C werden Smectit und Vermiculit zerstört, bei 550 °C auch Kaolinit. Gibt man eine Glycerinlösung zu, so weiten sich Smectit sowie quellfähige Wechsellagerungsminerale auf, das Diffraktogramm verändert sich in charakteristischer Weise. Durch Zugabe von KCl kollabieren Smectit und Vermiculit, Chlorit bleibt stabil. Erst beim Aufheizen in mehreren Schritten auf 500 °C zerfällt der Chlorit schrittweise, und dies auch nur, wenn es sich um den weniger stabilen Bodenchlorit handelt. Die Kontraktion von Smectit und Vermiculit durch KCl ist in der Regel nur beim Smectit reversibel. Durch Zugabe von Glycerin und KCl kann daher eine Unterscheidung zwischen beiden Mineralgruppen getroffen werden: Nur Smectit weitet wieder auf. (Thorez, 1976,

Brindley und Brown, 1984, Brown, 1972, „Waschzettel“ zusammengestellt von Dr. H. Tributh, den Dr. J. Wiegand, Universität Essen, FB 9, zur Verfügung stellte.)

Die Probenpräparation wurde analog der im FB 9 üblichen Methode durchgeführt. Eine Vorbehandlung des Materials z.B. mit H_2O_2 zur Zerstörung des org. Materials, wie dies in der Arbeitsgruppe Schuster mit den Galvaniktonen durchgeführt wurde (Schuster et al., 1998), fand nicht statt. Das Material musste möglichst unverändert bleiben, um Änderungen, die beim Extrahieren auftreten, beobachten zu können. In der folgenden Präparationsvorschrift wird anhand der Probe ZTE0 die Probenbezeichnung für die einzelnen Diffraktogramme angegeben:

Von jeder Tonprobe werden 100 mg abgewogen, mit 1 ml bidest. Wasser versetzt und 1 min mit Ultraschall (Branson Sonic Power Company Sonifier B-12 Cell Disruptor, Stufe 3,5) dispergiert.

0,2 mL davon werden auf einen Glaträger getropft und bei ca. 40 °C bis zur Trockene eingedampft (Probe ZTE0A). Nach Erstellung eines Diffraktogramms wird dieselbe Probe nacheinander auf 350 °C (ZTE0AH1) und 550 °C (ZTE0AH2) erhitzt (Linn High Therm VMK 80 Muffelofen).

Weitere 0,2 mL der Ausgangssuspension werden mit 10 µL 1 M MgCl_2 -Lösung und 20 µL Glycerinlösung (1:4 mit Wasser verdünnt) versetzt, getrocknet und sofort vermessen (ZTE0B).

Zu 0,2 mL werden 20 µL 1 M KCl-Lösung gegeben und ebenfalls getrocknet und vermessen (ZTE0C). Diese Probe wird anschließend auf 110, 200, 350 und 500 °C (ZTE0CH1 bis CH4) erhitzt und jeweils ein Diffraktogramm angefertigt.

Die letzten 0,2 ml werden mit 20 µL 1 M KCl und 20 µL Glycerinlösung versetzt (ZTE0D).

Alle Proben lässt man nach dem Erhitzen im Muffelofen im Exsikkator auf Raumtemperatur abkühlen, und dort werden sie bis zur Messung aufbewahrt, um Einflüsse durch Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Der automatische Probenwechsler kommt daher hier nicht zum Einsatz.

Von den Ziegelei-Tonproben wurden alle obengenannten Präparate hergestellt, von den Galvanikproben, nach Sichtung der ersten Ergebnisse, nur die Proben A, AH1, AH2, B.

Auswertung

Die Auswertung der Texturpräparate erfolgte nach den Daten von Thorez (1976), Brindley und Brown (1984) und Brown (1972). Mit Hilfe der Braggschen Gleichung ($n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$, $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ für $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$) wurden die dort angegebenen d-Werte in 2θ-Werte umgerechnet. Die wichtigsten Werte sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Oft ist der 001-Peak der Chlorite verglichen mit dem 002-Peak nur schwach; labile Chlorite können mit Glycerin auch auf etwa 1,8 nm aufweiten; eisenreiche Chlorite zeigen relativ schwache 001-, 003- und 005-Reflexe, aber starke 002- und 004-Reflexe (Brindley, 1972).

Tabelle 6.1 d- und 2 θ -Werte (Cu K $\alpha_{1,2}$ -Strahlung) für einige Tonminerale

<i>Mineral</i>	<i>Behandlung</i>	<i>d [nm]</i>					<i>2θ [°]</i>				
		<i>001</i>	<i>002</i>	<i>003</i>	<i>004</i>	<i>005</i>	<i>001</i>	<i>002</i>	<i>003</i>	<i>004</i>	<i>005</i>
<i>Kaolinit</i>	A	0,72	0,36	0,24			12,4	25,1	38,3		
	AH1	0,72					12,4				
	AH2	-					-				
	B	0,72					12,4				
<i>Illit</i>	A	0,99	0,49	0,34			8,9	18,1	26,6		
	AH1	0,99	0,49	0,34			8,9	18,1	26,6		
	AH2	0,99	0,49	0,34			8,9	18,1	26,6		
	B	0,99	0,49	0,34			8,9	18,1	26,6		
<i>Smectit</i>	A	1,25-1,5	0,85	0,51	0,42	0,31	5,9-7,1	10,4	17,4	21,2	29,3
	AH1	1,0					8,8				
	AH2	1,0					8,8				
	B	1,77	0,89	0,59	0,43	0,35	5,0	10	15	20,7	25,1
<i>Chlorit</i>	A	1,41	0,71	0,47	0,35		6,3	12,5	18,8	25,1	
	AH1	1,41					6,3				
	AH2	1,41					6,3				
	B	1,41					6,3				
<i>Mg-Vermiculit</i>	A	1,44	0,72	0,48	0,36		6,1	12,3	18,5	24,7	
	AH1	1,0					8,8				
	AH2	1,0					8,8				
	B	1,4					6,3				

6.2.1.2 Pulverschüttpräparate

Der Mineralbestand der Pulverschüttpräparate wurde aus den Diffraktogrammen durch Vergleich mit den Daten der PDF-2 Database (1991) computerunterstützt ermittelt. Zusätzlich wurden durch Integration die Flächen unter einigen Peaks bestimmt, um Veränderungen im Gehalt an den entsprechenden Mineralen abschätzen zu können. Sofern keine störenden Überlagerungen vorlagen, wurden die 100%-Peaks hierfür herangezogen:

Quarz 100% bei 26,65 ° 2 θ

Calcit 100% bei 29,4 °

Dolomit 100% bei 30,9°

Albit 100% bei 27,96 ° und Orthoklas 65% bei 27,5 ° als Summe (Feldspäte)

Muskovit 95% bei 8,9 °

Pyrit 50% bei 40,7 °

6.2.2 Ergebnisse

Die Diffraktogramme sind als EXCEL-Files auf der beigelegten CD-ROM abgespeichert. Da die File-Namen keine Schrägstriche enthalten dürfen, wurden diese hierfür einfach weggelassen (Bsp. File GalvRE11E21A entspricht Galvanik Roh, 1x Schritt E1, 1x Schritt E2, A-

Probe = GalvRE1/1E1/2A). Für die Pulverschüttpräparate wurden die Daten geglättet und der Untergrund abgezogen, da nur so bei der Datenbanksuche sinnvolle Ergebnisse erzielt werden. Die Texturpräparat-Diffraktogramme sind unverändert abgespeichert. Zur Auswertung wurden die Diffraktogramme geglättet.

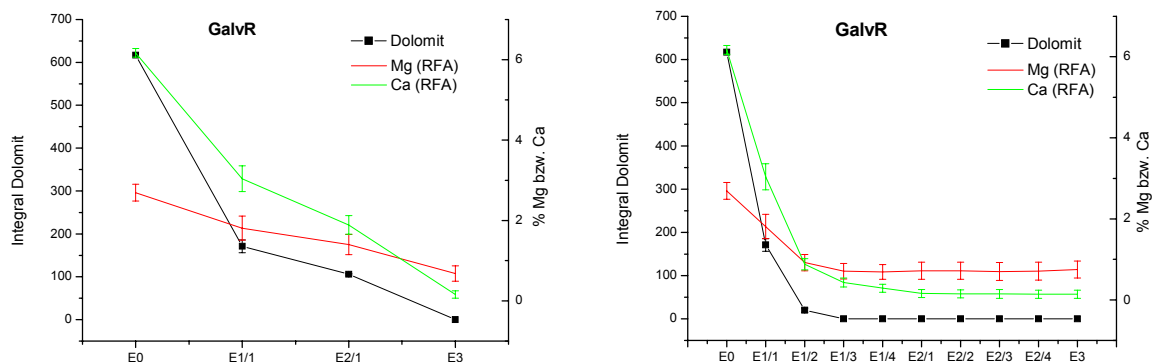
Die Integrale unter den Peakflächen sind ein relativ grobes Maß für die Konzentration der entsprechenden Minerale in der Probe. Sinkt während der sequentiellen Extraktion die Masse der Probe, z.B. durch Dolomitauflösung, so spiegelt die Differenz der Peakflächen aber nicht die Veränderung des Mineralanteils *bezogen auf die unextrahierte* Probe wider. Um diese zu erhalten, ist eine Umrechnung analog zu der, die mit den RFA-Messwerten durchgeführt wurde, Gl. 6.2, Kapitel 6.1.2, notwendig. Die Ergebnisse sind im Anhang A.4 aufgelistet.

Nach den Messungen der sequentiell extrahierten GalvG (alt)-Proben musste die Röntgenröhre ausgetauscht werden. Die mit der alten Röhre gemessenen Intensitäten sind deutlich geringer als die von vergleichbaren Proben (z.B. GalvG (neu)), für die die neue Röhre benutzt wurde. Ein Vergleich der Intensitäten und Integrale ist hier also nur innerhalb einer zusammenhängenden Probenreihe sinnvoll.

Galvanikproben

In allen Proben sind folgende Mineralphasen enthalten:

Hauptbestandteil ist Quarz. In wesentlich geringeren Mengen sind außerdem Feldspäte (Albit, Ca-Albit und Orthoklas) und Glimmer (Muskovit) vorhanden, in den nicht extrahierten Proben sowie in einigen Extraktionsrückständen zusätzlich hohe Anteile an Dolomit. Weitere Minerale wie z.B. Anorthit oder Ankerit können in kleinen Mengen enthalten sein, sind aber nicht ganz sicher identifizierbar.



Abbildungen 6.1a (links) und b (rechts). Dolomit-Integrale und RFA-Magnesium- und Calciumwerte für den Galvanik-Rohboden, jeweils bezogen auf die eingesetzte Trockenmasse. a: 1 Extraktion pro Schritt, b: Mehrfachextraktionen pro Schritt.

In den Abbildungen 6.1a und b sind die umgerechneten Integrale (Mittelwerte) für das Mineral Dolomit für die einzelnen Extraktionsschritte dargestellt (schwarze Linie). Die Fehlerbalken stellen lediglich die Mittelwertabweichungen der Mehrfachbestimmungen dar; die wirklichen Ergebnisunsicherheiten sind sehr schlecht abschätzbar. Besonders Unterschiede der Pro-

benpräparation und Peaküberlagerungen sind hier von Bedeutung. Zum Vergleich sind in den Bildern zusätzlich die entsprechenden Magnesium- und Calciumgehalte (in % des eingesetzten Trockenbodens, mittels RFA bestimmt) eingezeichnet.

Wie aus Anhang A.4 und der Abbildung 6.1a ersichtlich ist, wird der Dolomit während der sequentiellen Extraktion vollständig gelöst. Dieser Vorgang ist aber erst nach dem letzten Extraktionsschritt vollkommen abgeschlossen. Elemente, die mit dem Carbonat gelöst werden, werden also bei unkritischer Betrachtungsweise der Extraktionsergebnisse teilweise den falschen Phasen zugeordnet. Wiederholt man den ersten Extraktionsschritt, bevor man mit der Sequenz fortfährt, kann erst nach dreimaliger Behandlung mit Essigsäure kein Dolomitpeak mehr detektiert werden (Abbildung 6.1b). Die Mg- und Ca-Gehalte nehmen parallel zum Dolomit auf 0,73% bzw. 0,14% ab. Quarz, Feldspäte und Glimmer werden von den Extraktionen nicht merklich beeinflusst. Diese Beobachtungen gelten qualitativ sowohl für den Galvanik-Rohboden als auch für die Grobfraction.

Auch in der unextrahierten *Tonfraktion* sind Dolomit und Quarz vorhanden, dort aber in wesentlich geringeren Anteilen als in der Roh- und der Grobprobe, während der Muskovitanteil höher ist. (Aufgrund von Peaküberlagerungen ist in Tabelle A.4 im Anhang kein Muskovitwert für das Pulverschüttpräparat aufgeführt.) Die Texturpräparate weisen sehr hohe Untergrundwerte auf, die darauf schließen lassen, dass sich in den Tonproben große Mengen an amorphem Material (z.B. organisches Material, amorphe Mangan- und Eisenoxide) befinden. Durch die sequentielle Extraktion wird dieses Material zum Teil entfernt, so dass der Untergrund sinkt, die Tonmineralpeaks größer werden und leichter zu identifizieren sind. In der Tonfraktion wurden außer den bereits genannten noch Minerale aus der Illit-, Chlorit- und Smectit-Gruppe sowie Kaolinit gefunden. Dies deckt sich recht gut mit den Ergebnissen der Tonanalytik von Schuster et al. (1998). Der dort zusätzlich gefundene Lepidocrocit konnte allerdings nicht nachgewiesen werden.

Die genannten Tonminerale waren alle auch in den Extraktionsrückständen zu finden; zumindest halbquantitative Aussagen dazu, ob das eine oder andere Mineral während der Extraktion abnimmt, kann man aufgrund der niedrigen Intensitäten der Tonmineralpeaks nicht sicher machen.

Ziegeleiprobe

Dieser Boden besteht zum größten Teil aus Quarz, aber auch größere Mengen der Feldspäte Albit und Orthoklas sowie kleine Anteile an Muskovit sind in allen Proben vorhanden. Außerdem konnten geringe Mengen Hämatit gefunden werden, wobei dieser Nachweis relativ unsicher ist. Wie zu erwarten ist, werden die genannten Minerale durch die Extraktionen nicht angegriffen, die Diffraktogramme bleiben nahezu unverändert.

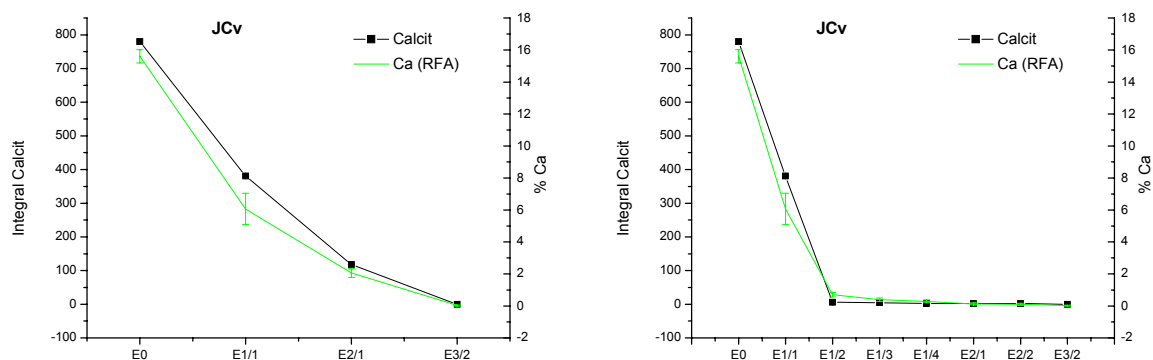
In der Tonfraktion sind außer den genannten Mineralen noch Illit, Kaolinit, Chlorit (aufgrund der niedrigen 001, 003 und 005-Reflexe vermutlich Fe-reicher Chlorit) sowie eventuell etwas Vermiculit enthalten. Ein großer Teil des Chlorits wird durch die Behandlung mit Wasserstoffperoxid (E3) zerstört, die anderen Minerale bleiben während der Extraktion erhalten.

Julia Creek-Ölschiefer

Eine Unterteilung in Grob- und Tonfraktion wurde nicht durchgeführt, da die Menge des vorhandenen Materials hierfür nicht ausreichend war. Dementsprechend wurden auch keine Texturpräparate hergestellt, so dass die Analyse der Tonminerale nur anhand der Pulverschüttpräparate durchgeführt wurde.

Die vorextrahierten Proben unterscheiden sich hinsichtlich des Mineralbestandes nicht von den nicht vorextrahierten. Sicher nachgewiesen wurden die folgenden Minerale:

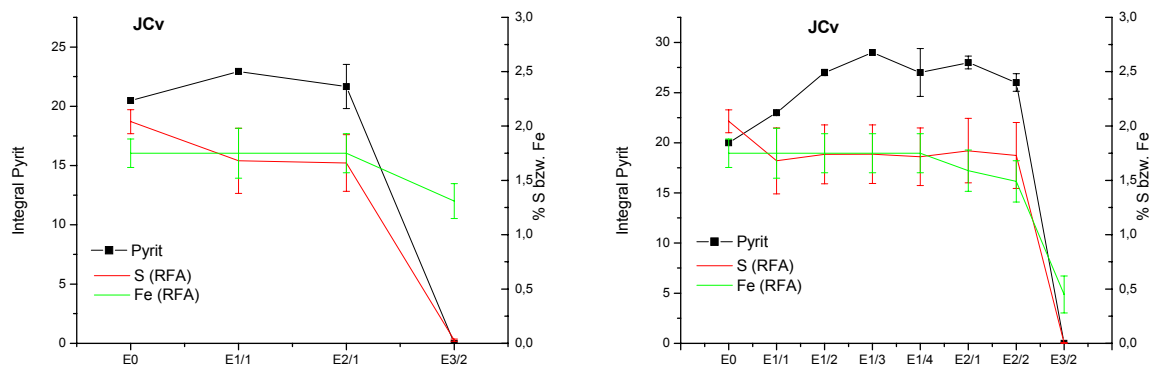
Calcit (Hauptbestandteil; in JC mehr als in JCv), Quarz (ebenfalls ein Hauptbestandteil, aber in deutlich geringeren Mengen im Ölschiefer enthalten als in den beiden Böden), Albit, Pyrit, Illit, Kaolinit sowie etwas Gips. Die Sulfide Sphalerit (ZnS) und Bleiglanz (Galenit, PbS) sind nach Literaturdaten (Patterson et al., 1986a) ebenfalls in sehr kleinen Anteilen vorhanden. Wirklich sicher konnten diese Minerale hier nicht nachgewiesen werden. Auch die Anwesenheit der in der Literatur (Hirner und Xu, 1991) angegebenen Tonminerale Montmorillonit und Chlorit ist wahrscheinlich, aber aufgrund der fehlenden Texturpräparate nicht eindeutig zu bestätigen, während Chalcopyrit gar nicht zu erkennen war.



Abbildungen 6.2a (links) und b (rechts). Calcit-Integrale und RFA-Calciumwerte für den Julia Creek-Ölschiefer (vorextrahiert), jeweils bezogen auf die eingesetzte Trockenmasse. a: 1 Extraktion pro Schritt, b: Mehrfachextraktionen pro Schritt.

Wie auch anhand der Tabelle A.4 im Anhang ersichtlich ist, wird der Calcit im Laufe der Extraktion völlig aufgelöst (Abbildung 6.2a). Wenn jeder Extraktionsschritt nur einfach durchgeführt wird, dann ist er erst nach dem letzten Schritt (E3) vollkommen zerstört. Durch zweifache Wiederholung der Essigsäureextraktion wird das Verschleppen des Carbonats in den 2. und 3. Extraktionsschritt verhindert (Abbildung 6.2b). Die Calciumabnahme verläuft parallel zur Calcit-Abnahme und ist ebenfalls (nahezu) vollständig.

Gips kann nur in der nicht extrahierten Probe nachgewiesen werden; Pyrit wird erst durch die (wiederholte) Oxidation mit Wasserstoffperoxid angegriffen und (soweit erkennbar) vollständig entfernt. In den Abbildung 6.3a und b sind die Verläufe der Pyrit-, Schwefel- und Eisengehalte dargestellt.



Abbildungen 6.3a (links) und b (rechts) Pyrit-Integrale und RFA-Schwefel- und Eisenwerte für den Julia Creek-Ölschiefer, jeweils bezogen auf die eingesetzte Trockenmasse. a: 1 Extraktion pro Schritt, b: Mehrfachextraktionen pro Schritt.

Da die Pyritpeaks relativ klein sind, ist die Genauigkeit hier ebenfalls gering. Mit dem Pyrit sinken auch die Schwefel- und Eisengehalte erst im E3-Schritt beträchtlich; Schwefel wird völlig herausgelöst, Eisen nur zum Teil. Die Verläufe sind für Pyrit und S unabhängig davon, ob die ersten Extraktionsschritte (E1 und E2) einfach oder mehrfach durchgeführt wurden. Beim Eisen sieht das anders aus: Nur wenn mehrfach extrahiert wurde, sinkt der Eisenwert schon bei E2, und der Endwert nach E3 wird dann bedeutend niedriger (s. Abbildungen 6.3a und b).

Die Werte für den Quarz und die Feldspäte schwanken in einem Bereich, der keine Aussagen über signifikante Änderungen zulässt.

6.3 Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS)

6.3.1 Analytik

Die Extrakte der Proben GalvG (alt), GalvR und GalvT aus der sequentiellen Extraktion, die eingesetzten Extraktionslösungen und das bidestillierte Wasser wurden mittels AAS auf das Element Eisen untersucht. Es wurde ein Unicam 939/959-Atomabsorptionsspektrometer eingesetzt (Wellenlänge: 248,3 nm, Brenngas: Luft/Acetylen, 0,9 L/min, mit Untergrundkorrektur).

Die Kalibrationslösungen für die einzelnen Extraktionsschritte wurden mit den entsprechenden Extraktionslösungen und Fe-ICP-AES-Standardlösungen (1000 mg/L, Faust) hergestellt. Kalibriert wurde mit den Konzentrationen 0, 0,5, 1 und 2 µg/g für E1, mit 0, 2, 4 und 6 µg/g für die anderen Lösungen.

Die aufgetauten, zimmerwarmen Proben wurden, sofern sie noch Feststoffanteile enthielten, vor der Analyse zentrifugiert und nochmals dekantiert. Besonders viele E2-Proben wiesen höhere Konzentrationen auf und mussten daher auf Konzentrationen < 6 µg/g mit bidestilliertem Wasser verdünnt werden.

6.3.2 Ergebnisse

Alle Proben wurden 3-fach vermessen und die Mittelwerte gebildet. Als Ergebnisunsicherheiten sind die Standardabweichungen dieser Mittelwerte angegeben. Alle Messwerte außer den Blindwerten lagen über der Nachweisgrenze von $0,06 \mu\text{g/g}$. Im Datenanhang A.5 sind die entsprechenden Messergebnisse aufgelistet. Da nur eine begrenzte Anzahl Lösungen gemessen werden konnte, wurden jeweils mindestens zwei von mehreren gleichen Proben analysiert, die Ergebnisse gemittelt und an die Stelle der nicht gemessenen Proben in der Tabelle eingetragen (durch eine Hinterlegung gekennzeichnet). Die Mittelwertabweichungen sind hier zu den entsprechenden Ergebnisunsicherheiten addiert worden.

Erwartungsgemäß treten die höchsten Eisenkonzentrationen in den E2-Lösungen („amorphe Oxide“) auf, aber auch im Schritt E3 konnte Eisen freigesetzt werden. Die Lösungsgehalte der E1- und E2-Fractionen sind für die Tonprobe deutlich höher als für GalvR und GalvG.

Auffällig war die gelbe Färbung der Galvanik-E1-Lösungen und der Lösung, die aus der Atterberg-Trennung stammt („Atterberg-Lösung“). Durch die Messungen konnte ausgeschlossen werden, dass diese Farbe von Eisen verursacht wird. (Wie UV/vis-Messungen zeigten, färben Huminstoffe die Lösungen, s. Kapitel 6.5)

6.4 Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES)

6.4.1 Analytik

Alle Lösungen, die noch nicht mittels AAS analysiert waren, wurden mit dem Spectro Analytical Instruments Ciro^{CCD} Simultanspektrometer untersucht. Da die Messungen hier nicht, wie bei den AAS-Messungen, von anderen durchgeführt werden mussten, war es möglich, *alle* vorliegenden Lösungen zu untersuchen und außer dem Eisengehalt (259,941) noch folgende Elemente zusätzlich zu analysieren: V (309,311), Cr (267,716), Mn (257,611), Ni (341,476), Cu (324,754), Zn (213,856), Mo (379,825), Pb (220,353); in Klammern sind die entsprechenden Wellenlängen in nm angegeben. Die gemessenen Untergrundwerte wurden von den Messwerten automatisch abgezogen. Zur Kontrolle des Spektrometers wurde außerdem die Ar-Linie 430,0 nm detektiert.

Die jeweils 8 Kalibrationslösungen wurden wie bei der AAS mit den entsprechenden Extraktionslösungen angesetzt. Die Konzentrationen der Standards reichen für Fe und Mn von 0 bis $20 \mu\text{g/g}$, für alle anderen Elemente von 0 bis $5 \mu\text{g/g}$. Die Korrelationskoeffizienten der Regressionsgeraden liegen zwischen 0,9996 und 1. Bei einer deutlichen Überschreitung des Eisenwertes von $20 \mu\text{g/g}$ wurden die Analysenproben mit bidestilliertem Wasser verdünnt. Die aufgetauten, zimmerwarmen Proben wurden vor der Analyse gründlich geschüttelt und dann so lange stehen gelassen, bis eventuelle Feststoffreste sich wieder abgesetzt hatten. Auch hier wurden alle Proben dreifach vermessen.

Die Nachweisgrenzen, die das Auswertprogramm ausgibt, sind aus den Auswertkurven als doppelte Standardabweichung des Untergrundes (σ_U) berechnet und schwanken, je nach Kalibration, leicht. Umgerechnet auf die üblichen $3\sigma_U$ -Werte ergeben sich die folgenden mittleren Nachweisgrenzen (in ng/g): V 0,9, Cr 3, Mn 0,6, Fe 8, Ni 35, Cu 2, Zn 0,1, Mo 14, Pb 13.

6.4.2 Ergebnisse

In der Tabelle A.6 im Anhang sind die Messwerte abzüglich der Blindwerte für die reinen Lösungen aufgelistet. Die Reihen sind in einzelne Abschnitte gegliedert; über jedem dieser Abschnitte ist in der ersten Spalte angegeben, aus welchem Extraktionsschritt (E1/1, E1/2 usw.) die Lösung stammt. Werte, die durch die Mittelwerte entsprechender Proben ersetzt wurden, sind in der Tabelle durch eine Hinterlegung gekennzeichnet. (Einige Probenröhrchen waren durch das Einfrieren geplatzt; für die Ziegelei-Ton-Proben waren – als die Analysemöglichkeit mittels ICP-AES noch nicht bestand – nur 2 Proben pro Extraktionsschritt eingefroren worden. Einige wenige Messwerte waren offensichtliche Ausreißer.) Die Fehlerwerte ergeben sich aus den Standardabweichungen der Dreifachbestimmungen und – falls Mittelwerte berechnet wurden – aus den Mittelwertabweichungen.

Die Eisendaten wurden, wie die AAS-Werte, benötigt, um die Ergebnisse der RFA-Messungen in die Einheit *Restelementgehalt pro eingesetzte Trockenmasse des Bodens, bzw. Ölschiefers* ($c_{A_{Rest}}$ in $\mu\text{g/g}$ o. %) umzurechnen. Um die ICP-AES-Daten für die anderen Elemente mit den entsprechenden RFA-Werten vergleichen zu können, wurden die Lösungsgehalte in dieselbe Einheit umgerechnet; die Berechnung erfolgte gemäß Gl. 6.4.

$$c_{A_{Rest}} = \frac{c_{A_0} \cdot m_{Einw}}{m_{Tr}} - \frac{(2) \cdot \sum c_{Lsg_n} \cdot m_{Lsg_n}}{(10000 \text{ für Fe}) \cdot m_{Tr}} \quad (\text{Gl. 6.4})$$

c_{A_0} ist der RFA-Messwert für das Element A vor der Extraktion (E0) und dementsprechend für jede Extraktionsreihe eine feste Größe, m_{Einw} die (40 °C trockene) Einwaage und m_{Tr} die entsprechende Trockenmasse (105 °C) der Probe. Die mittels ICP-AES gemessene Konzentration des Elementes A in der n-ten Lösung ist c_{Lsg_n} , die zugehörige Lösungsmasse m_{Lsg_n} . Der Faktor 2 ist für alle Proben, die aus zwei Einzelproben zusammengeführt wurden, einzusetzen. Die Umrechnung der Lösungsgehalte von $\mu\text{g/g}$ in % (Teilen durch 10000) ist nur für das Eisen durchzuführen.

Die Maximalfehler wurden analog Gl. 6.3 berechnet. Allerdings wurde der Fehlerterm für den Minuenden der Gl. 6.4 nicht einbezogen, damit die Ergebnisunsicherheit der ICP-AES-Werte nicht von den RFA-Messungen beeinflusst wird. Die Fehlerwerte der beiden Messmethoden sind meist sehr unterschiedlich. Während der Fehler für die ICP-AES-Werte umso größer wird, je größer die Konzentration in der Lösung ist, also je größer der Sprung zwischen zwei Extraktionsschritten ist, ist dies für die RFA-Werte relativ unerheblich.

Die umgerechneten ICP-AES-Daten – und zum Vergleich die entsprechenden RFA-Daten – sind im Anhang A.7 aufgeführt. Weiterhin sind die Werte im Anhang graphisch dargestellt (Anhang A.13, Abbildungen 1 bis 10). Die E0-Werte, die dort aufgeführt bzw. dargestellt sind, sind die RFA-Anfangswerte und daher natürlich jeweils für zusammengehörige ICP-AES- und RFA-Extraktionsreihen identisch.

Im Folgenden werden die RFA- und ICP-AES-Werte für die einzelnen Elemente verglichen. Dabei ist zu beachten, dass die Bestimmung der *Eisen*werte bei den Messungen im Vordergrund stand. Die Proben wurden bei Bedarf so verdünnt, dass *diese* Werte innerhalb des Kalibrationsbereiches lagen, was für alle Elemente zu höheren Ergebnisungenauigkeiten führen konnte. Dies betrifft im Wesentlichen die E2-Proben (Verdünnung 1:4), zusätzlich die E3-Proben (Verdünnung 1:9) des Ölschiefers sowie alle S7-Proben (Verdünnung 1:19 bis 1:49). Weiterhin treten bei einigen Proben Linienüberlagerungen auf, die die Messergebnisse der ICP-AES-Messungen verfälschen (Daten hierzu aus Winge et al., 1985). Diese Fehler sind nicht in die Ergebnisungenauigkeiten eingerechnet und werden qualitativ im Folgenden diskutiert.

Vanadin

Die Vanadinlinie bei 309,31 nm kann durch Aluminium und Magnesium schon bei einer etwa 100-fachen Konzentration gestört werden. Mit Interferenzen ist also vor allem bei den E1/1, E1/2 und S7- Galvanik- Proben zu rechnen, da hier sehr viel gelöster Dolomit vorliegt und die Vanadin-Konzentrationen relativ gering sind. Dies wird anhand der Messungen bestätigt (Abbildung 6.4). Die ICP-AES-Werte und die RFA Daten zeigen für JCv (Abbildung 6.5) (und auch für ZR, ZG, ZT (Abbildungen 3, 5 und 7 im Anhang A.13) und JC) gute Übereinstimmung, während der für GalvG E1/4 bestimmte ICP-AES-Restwert viel geringer als der entsprechende RFA-Wert ist (Abbildung 6.4).

Die hohen JCv-Vanadin-Werte liegen weit über dem höchsten Wert der RFA-Kalibrationsreihe, so dass diese Werte absolut gesehen ungenau sind. Die Tendenzen, die sich aus den Graphen ableiten lassen, stimmen jedoch überein (Abbildung 6.5).

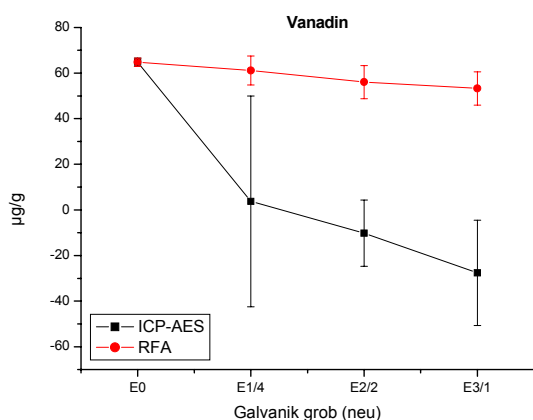


Abbildung 6.4 Vergleich der Vanadin-ICP-AES- und RFA-Daten für die GalvG (neu)-Extraktion

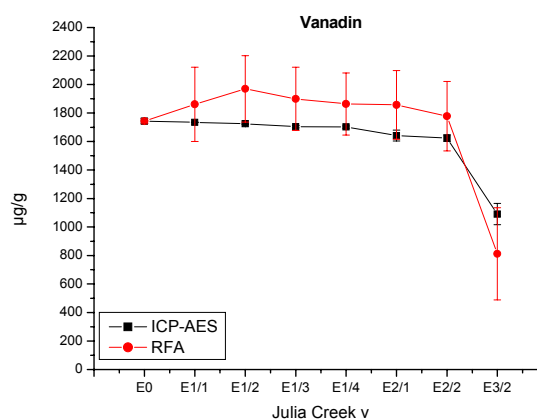


Abbildung 6.5 Vergleich der Vanadin-ICP-AES- und RFA-Daten für die JCv-Extraktion

Chrom

Einige der Chrom-RFA-Werte sind innerhalb der RFA-Extraktionsreihe deutlich erkennbare „Ausreißer“. Ihre Ursache konnte nicht ermittelt werden. Läßt man diese Werte außer Betracht, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den ICP-AES-Ergebnissen. Die Chrom-Werte für die Julia-Creek-Proben wurden nicht berücksichtigt, da die hohen Calciumgehalte der E0, S4 und NaOH-Proben zu einer Überlagerung der Cr $K\alpha_{1,2}$ -Linie durch eine Ca-Linie 2. Ordnung führte, die eine quantitative Bestimmung unmöglich machte.

Mangan

Die Werte der Lösungs- und Feststoffanalytik für die Ziegeleiproben stimmen gut überein (Abbildung 6.6).

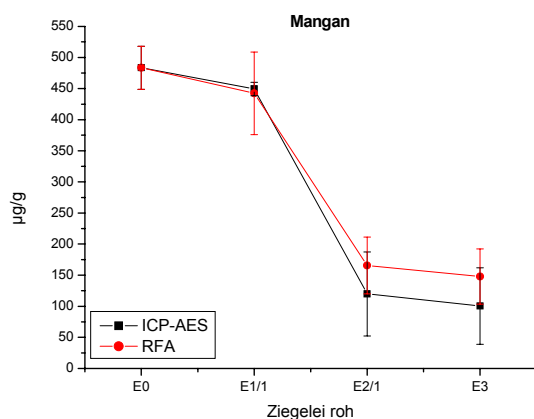


Abbildung 6.6 Vergleich der Mangan-ICP-AES- und RFA-Messwerte für die ZR-Extraktion

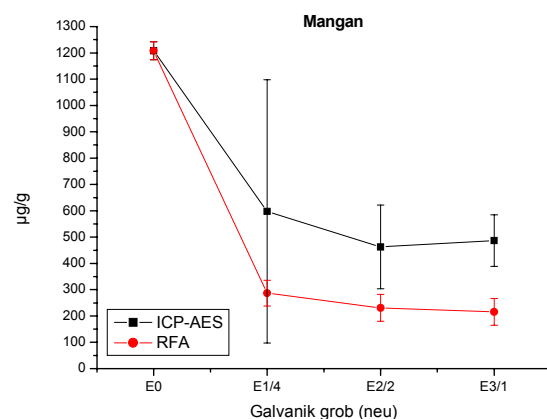


Abbildung 6.7 Vergleich der Mangan-ICP-AES- und RFA-Messwerte für die GalvG (neu)-Extraktion

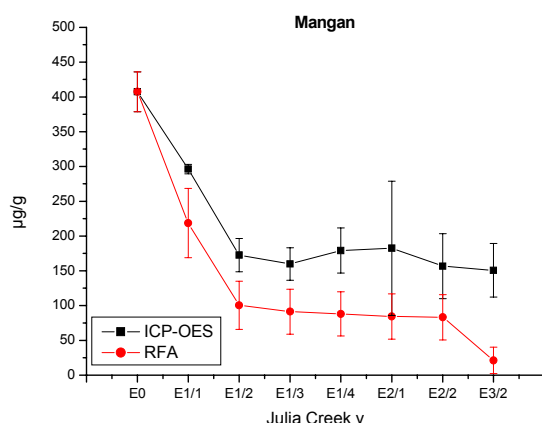


Abbildung 6.8 Vergleich der Mangan-ICP-AES- und RFA-Messwerte für die JCv-Extraktion.

Die Lösungswerte für die Galvanikböden sowie die Ölschieferproben sind im ersten Extraktionsschritt relativ gesehen zu klein, so dass ein deutlich niedrigerer Konzentrationsabfall als bei den RFA-Werten beobachtet wird; danach verlaufen die beiden Kurven etwa parallel (Abbildungen 6.7 und 6.8).

Während im Schritt E3 der RFA-Wert für den Julia-Creek-Schiefer deutlich abfällt, bleibt der ICP-AES-Wert ungefähr gleich (Abbildung 6.8). Dies ist auf eine Überlagerung des Mn-Untergrundmesswertes (bei 257,685 – 257,704 nm) durch die Eisenlinie bei 257,67 nm zurückzuführen: Alle JCv-E3-Proben zeigen ein Konzentrationsverhältnis Mangan:Eisen von etwa 1:1000 (außer der E1/1E2/1E3/2-Probe).

Eisen

Kein Element ist in so hoher Konzentration in den Lösungen vorhanden, dass die gewählte Eisenlinie gestört wird. Da die RFA-Werte mittels der Fe-ICP-AES-Daten berechnet wurden, erübrigt sich ein Vergleich.

Nickel, Kupfer, Zink, Molybdän, Blei

Hier ist die Übereinstimmung der beiden Messmethoden sehr gut (Alle Werte bis auf wenige Zn-Messungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen für die beiden Methoden; Beispiel Abbildung 6.9).

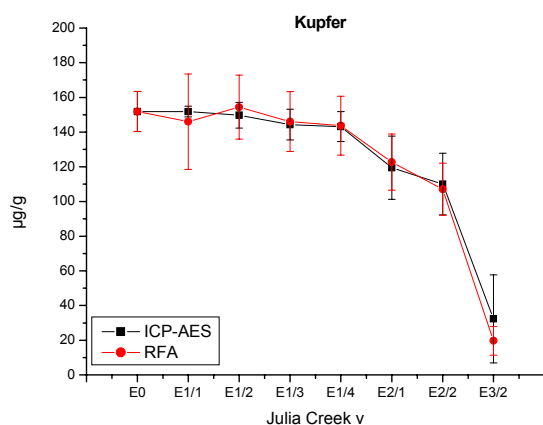


Abbildung 6.9 Vergleich der Kupfer-ICP-AES- und RFA-Messwerte für die JCv-Extraktion

Generell liegen die ICP-AES-Werte für die Galvanik- und Julia Creek-Proben etwas höher als die RFA-Werte, was bedeutet, dass die Lösungsgehalte hier etwas zu niedrig sind. Dies kann mehrere Gründe haben. Ein Teil der freigesetzten Metallionen kann während der Extraktionen an den Gefäßwänden der Kunststoffflaschen adsorbiert oder am Probenmaterial readsorbiert werden. Beim Waschen des Extraktionsrückstandes wird ein Teil wieder desorbiert und ist somit aus der Bilanzierung verschwunden.

Nach der Extraktion wurden die Lösungen bis zur Analyse bei -18 °C in PET-Röhrchen aufbewahrt, an die ebenfalls kleine Mengen adsorbiert werden können. Sowohl die Galvanik- als auch die Julia Creek-Proben enthielten viel (vorwiegend organisches) Material, das beim Dekantieren leicht aufgewirbelt wurde, auch nach sehr langen Zentrifugierzeiten und bei extrem vorsichtigem Dekantieren. Dadurch gelangte bei jedem Extraktionsschritt jeweils ein kleiner Teil des Feststoffes ($\approx\text{ mg-Bereich}$) in die Lösung, der für die entsprechende RFA-Bestimmung und für die nachfolgenden Extraktionen fehlte. Auch kleine Mengen der Lösung (um 1 mL) verblieben beim Dekantieren in den Bechern. Beim Waschen des Extraktionsrück-

standes mit destilliertem Wasser wurde dieser Rest stark verdünnt; beim Dekantieren des Waschwassers blieb ein Rest dieser verdünnten Lösung zurück, der dann wiederum die folgende Extraktionslösung geringfügig verdünnte. Bei den Ziegeleiprobe n spielten die letztgenannten Effekte indes keine Rolle, da dieses Material nach dem Zentrifugieren sehr fest sedimentiert vorlag und kaum Lösung im Becher verblieb.

Alle diese Fehler haben denselben Effekt: Die Konzentration in der Lösung ist geringer als anhand der RFA-Werte erwartet. Dies muss auch auftreten, wenn die sequentielle Extraktion genau nach dem BCR-Schema durchgeführt wird, d.h. nur die Extrakte analysiert werden; mangels Vergleich mit dem Feststoff wird es i.d.R. nur nicht festgestellt. Es ist sogar wahrscheinlich, dass die prozentualen Fehler noch größer sind, da im Originalschema nur 1/5 des Feststoffs eingesetzt wird.

Ein Vergleich der königswasserextrahierbaren Werte (B-Probe) für den Galvanik-Rohboden mit denen von Schuster et al. (pers. Mitteilung) zeigt eine relativ gute Übereinstimmung:

Bezogen auf den eingesetzten Trockenboden wurden 1193 µg/g Ni (1151 µg/g), 111 µg/g Cu (114 µg/g) sowie 236 µg/g Pb (366 µg/g) gefunden; in Klammern sind jeweils die Werte von Schuster et al. angegeben.

6.5 Photometrische Untersuchungen

6.5.1 Analytik

Für die photometrischen Messungen wurde ein Cary 1 E UV-Visible Spektrophotometer von Varian eingesetzt. Sie wurden für eine grobe Einordnung des Huminstoffgehaltes der Proben durchgeführt, eine Quantifizierung war – da außerordentlich aufwendig – nicht vorgesehen.

Huminstoffe zeigen in der Regel keine spezifischen Absorptionsbanden; die Extinktion nimmt mit steigender Wellenlänge ab (Kumada; 1987). Es wurden die Extinktionen bei 468 nm und 644 nm der durch Extraktion mit 0,1 M Natronlauge gewonnenen Lösungen (Huminsäuren (HS) und Fulvosäuren (FS), jeweils A- und B-Probe) und der Überstände nach Säurefällung (FS) bestimmt. Außerdem wurden für die Proben Galvanik und Ziegelei roh, grob, Ton, sowie Julia Creek v einige der BCR-Extraktionslösungen analysiert. Um die Werte grob mengenmäßig einordnen zu können, wurde eine „Kalibrationsreihe“ erstellt, indem Humussäure (Natriumsalz, techn., von Aldrich) in dest. Wasser aufgelöst wurde. Da die Extinktion auch pH-Wert-abhängig ist (Kumada, 1987) und die Zusammensetzung der verwendeten Humussäure nicht bekannt ist, wurde jedoch auf eine Umrechnung der Extinktionswerte in µg Huminstoff/mL verzichtet.

6.5.2 Ergebnisse

Die Messwerte sind dem Anhang A.8 zu entnehmen. Weiterhin sind dort die Quotienten der Extinktion bei 468 nm und der Extinktion bei 644 nm aufgeführt (= $Q_{4/6}$ -Werte), wenn diese Werte größer als 0,01 bzw. 0,005 sind. Die L/S-Verhältnisse waren nicht für alle Proben

gleich. Um eine bessere Vergleichbarkeit herzustellen, sind in der rechten Hälfte der Tabelle A.8 daher die Extinktionswerte multipliziert mit dem L/S-Verhältnis (in g/g) tabelliert.

Ein Vergleich der Werte der Natronlauge-Extraktionen zeigt, dass in den Galvanikproben viel Humin- und Fulvosäuren enthalten sind, in der Tonfraktion etwa doppelt so viel wie im Rohboden oder der Grobfraktion. Größenordnungsmäßig 0,5% der Masse des eingesetzten Trockenbodens konnten als Huminstoff aus dem Ton extrahiert werden. Relativ viel wird bereits durch destilliertes Wasser gelöst, wie die Gelbfärbung der Galvanik-Atterberglösung und der entsprechende Photometriewert zeigen (Die Extinktion 0,0638 entspricht etwa der extrahierten Huminstoffmenge von 100 - 150 µg/(g eingesetzter Boden)).

Auch aus dem Ziegeleiboden und dem Julia Creek-Schiefer konnten durch Natronlauge Huminstoffe freigesetzt werden; die gewonnenen Mengen waren aber sehr gering (etwa 1% der Menge des Galvanikbodens). Da es sich bei dem eingesetzten Julia Creek-Ölschiefer um ein bereits zur Huminstoffentfernung vorextrahiertes Material handelte, überraschte dieser Befund nicht sonderlich. Um so erstaunlicher waren die Werte für die Lösungen aus der sequentiellen Extraktion für dieses Material: Viele Proben zeigten höhere Extinktionen (z.T. mehr als dreifach) als die Natronlaugeextrakte, obwohl eine Extraktion von Huminstoffen bei saurem pH-Wert aufgrund der Schwerlöslichkeit der Huminsäuren in der Regel unvollständig ist und die Extinktionswerte mit sinkendem pH bei gleicher Konzentration normalerweise kleiner werden (Kumada, 1987, Fujitake et al., 1999). Wahrscheinlich liegen die Huminstoffe eng an den mit etwa 38% im Ölschiefer vorhandenen Calcit gebunden vor. Die Natronlauge greift das Carbonat nicht an, so dass sich die Huminstoffe nur unvollständig durch die Methode, die Hirner und Xu (1991) angewandt hatten, entfernen ließen. Durch die Zersetzung des Calcits durch die Essigsäure in den ersten Extraktionsschritten wird der Calcit gelöst und mit ihnen zumindest ein Teil der in ihm enthaltenen Huminstoffe freigesetzt.

Die Messwerte für die Proben aus den sequentiellen Extraktionen für die Galvanikproben zeigen, dass die gelbe Färbung der Extrakte auf Huminstoffe zurückzuführen ist. Sie sind erwartungsgemäß deutlich geringer als die entsprechenden Werte der NaOH-Extrakte (etwa 1 – 5% davon), was darauf hinweist, dass die Huminstoffe *hier* im Wesentlichen nicht an das Carbonat gebunden vorliegen. Die Ziegeleiextrakte der sequentiellen Extraktion zeigen ähnlich niedrige Messwerte wie die NaOH-Extrakte; das Material ist also sehr arm an Huminstoffen.

Nach Kretzschmar (1991) sind die Molekülgrößen der Huminstoffe, ihre Farbintensität und der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt umso größer, je kleiner der $Q_{4/6}$ -Werte ist, die Löslichkeit und Mobilität der Huminstoffe ist umso geringer. Da sich die Extinktionen bei verschiedenen Wellenlängen bei pH-Änderungen (aufgrund unterschiedlicher Verteilungsmuster der Huminstoffe im Boden) unterschiedlich stark ändern (Kumada, 1987, Fujitake et al., 1999), macht ein Vergleich von $Q_{4/6}$ -Werten nur für Proben mit gleichem pH-Wert Sinn. Die $Q_{4/6}$ -Werte der Natronlauge-Extraktionen der Galvanikböden (6 – 7) weisen auf einen relativ hohen Anteil an Fulvosäuren und einen nur geringen Anteil an höhermolekularen Huminsäuren hin. Die Bestimmung der $Q_{4/6}$ -Werte für die entsprechenden JCv- und Z-Proben konnte aufgrund der niedrigen Messwerte keine sinnvollen Ergebnisse liefern. Für die *sequentiellen* Extraktionen konnten die JCv- $Q_{4/6}$ -Werte jedoch berechnet werden; diese sind kleiner als die

entsprechenden für die Galvanikböden, was darauf schließen lässt, dass der Anteil an höhermolekularen Huminstoffen im Schiefer höher als der im Galvanikboden ist.

Die $Q_{4/6}$ -Werte der E3-Proben lassen wenig Aussagen über die im Boden/Schiefer vorhandenen Huminstoffe zu, da diese – wenn überhaupt noch vorhanden – durch die wiederholte Behandlung mit Wasserstoffperoxid sicherlich nicht mehr in ihrer ursprünglichen Form vorliegen.

6.6 Ionenchromatographie

Wie die RFA-Ergebnisse zeigen, wurden aus dem Galvanikboden durch die sequentielle Extraktion und durch die Atterberg-Trennung große Mengen an Schwefel freigesetzt. Mittels Ionenchromatographie wurde versucht festzustellen, ob dieser Schwefel als Sulfat vorlag.

Benutzt wurde ein LC10-2-Gerät mit Ionpac AS4A-SC- Säule, ASRS-I 4mm-Suppressor, GP40 Gradientenpumpe und einem elektrochemischen Detektor ED40 von Dionex. Die Probenaufgabe erfolgte durch eine 0,2 µm-Membranfilterkartusche und – zur Entfernung von Huminstoffen u.ä. zum Schutz der Säule – durch eine ONGUARD-P-Kartusche der Firma Dionex. Der Detektor wurde als Leitfähigkeitsdetektor betrieben, eluiert wurde mit einer 1,7 mmol/L Na_2CO_3 /1,8 mmol/L NaHCO_3 -Lösung, der Regenerent war bidestilliertes Wasser. Es wurden Kalibrationslösungen mit bidestilliertem Wasser angesetzt, die außer dem Sulfat auch die Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Nitrat und Phosphat in den Konzentrationen 0, 5, 10 und 20 µg/g enthielten (r^2 für Sulfat 0,988974).

Bei der Durchführung der Messungen stellte sich heraus, dass die Begleitkationen aus dem jeweiligen Extraktionsmittel (Acetat, Chlorid) in so hoher Konzentration vorlagen, dass eine Bestimmung des Sulfats mit dieser Methode nicht möglich war. Nur der Sulfatgehalt der Galvanik-Atterbergprobe konnte bestimmt werden. Er betrug 167 µg/g (Fluorid 12, Chlorid 16, Nitrat 2 µg/g, Nitrit, Phosphat nicht nachweisbar). Rechnet man den Sulfatwert auf die Lösungsmenge (11287 g) und die zur Atterberg-Trennung eingesetzte Trockenmasse (1084,60 g) um, ergibt sich hieraus, dass 0,17 % Sulfat bzw. 0,06 % Schwefel (bezogen auf die Trockenmasse) durch die Atterberg-Trennung herausgelöst worden sind. Eine Bilanzierung der RFA-Schwefelmesswerte für GalvR, GalvG (neu) und GalvT (1767, 1013 und 2432 µg/g bei 10% Tonanteil, s.v.) ergibt exakt denselben Wert: Der bei der Atterberg-Trennung freigesetzte Schwefel liegt also vollständig als Sulfat vor.

7 Diskussion der Ergebnisse

Obwohl sequentielle Extraktionen wie das BCR-Schema oder die Extraktion nach Tessier et al. (1979) eigentlich nur zur Untersuchung von Sedimenten vorgesehen sind, werden sie oft mit den unterschiedlichsten Feststoffen wie Böden, Klärschlämmen oder sogar Material von Mülldeponien durchgeführt. Dabei erfolgen Durchführung der Extraktionssequenz und Phasenzuordnung der einzelnen Schadstoffe meist völlig unkritisch. In der Analytik hat sich zwar das Prinzip längst durchgesetzt, dass die Durchführung der Analyse an die besondere Beschaffenheit der Probe (vor allem bezüglich Art und Komplexität der Probenmatrix und der Größenordnung der Analytgehalte) angepasst werden muss, wenn man sinnvolle Ergebnisse erzielen will, bei der sequentiellen Extraktion werden aber alle Proben gleich behandelt. Offensichtlich unsinnige Ergebnisse werden Mängeln im Extraktionsverfahren zugeschrieben.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zu zeigen, dass die sequentielle Extraktion mit röntgenfluoreszenzanalytischer Auswertung überhaupt durchführbar ist. Gleichzeitig sollten aber auch die Vorgänge, die *tatsächlich* in einer Probe während der einzelnen Extraktionsschritte ablaufen, soweit mit relativ einfachen Standardmethoden (RFA und Diffraktometrie) möglich, untersucht werden. Da das Verhalten einer Probe während der Extraktion im Wesentlichen nicht von den Schadstoffen, die in ihr enthalten sind, sondern von der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der Hauptkomponenten (d.h. der Probenmatrix) bestimmt wird, wurden diese zusammen mit den eigentlich interessierenden Schwermetallen analysiert, um ein etwas vollständigeres Bild der Abläufe in der Probe zu erhalten.

Die Ergebnisse werden im Folgenden, nach Proben geordnet, vorgestellt. Abbildungen zu den Extraktionsverläufen für alle Elemente und Proben befinden sich in den Anhängen A.9 bis A.13; im Weiteren werden nur einzelne ausgewählte Beispiele graphisch dargestellt. Die prozentualen Zuordnungen der Elemente zu den einzelnen Phasen wurden (wenn nicht anders angegeben) aus den Differenzen zwischen zwei Extraktionsschritten (der Restgehalt nur aus dem Wert für E3) berechnet. Da es dabei, anders als bei Werten, die man aus der Lösungsanalytik erhält, auch negative Differenzen geben kann, wurden solche Werte zu Null gesetzt und die übrigen Werte angepasst. Die negativen Abweichungen sind (außer für einige wenige Werte für P und Cr, s. Abschnitt 6.1.2) nicht gravierend, so dass die Ergebnisse dadurch nicht signifikant beeinflusst werden.

Neben den hier quantifizierten Elementen wäre auch die Untersuchung von Schwermetallen wie Hg, Sb, Tl, Sn und Cd von Interesse; erstere waren in keiner Probe nachweisbar; Cd war zwar detektierbar, aber in zu geringen Konzentrationen vorhanden, um es quantitativ mit der RFA bestimmen zu können ($< 10 \mu\text{g/g}$).

7.1 Der Galvanikboden

Der Galvanikboden ist relativ reich an organischem Material (etwa 9% Glühverlust), das zu einem großen Teil als Huminstoffe vorliegt. Hauptmineral ist neben dem Quarz der Dolomit

(Kap. 6.2), 10% des Bodens macht die Tonfraktion aus. Aufgrund dieser Zusammensetzung kann man erwarten, dass der Boden gute pH-puffernde Eigenschaften sowie eine hohe Austauschkapazität für Ionen besitzt.

7.1.1 Der Rohboden (GalvR)

7.1.1.1 Dolomit und die Elemente Calcium und Magnesium

Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ist in Säuren löslich. Daher ist mit einem deutlichen Rückgang der Gehalte an Ca und Mg in der Probe während des ersten Extraktionsschrittes zu rechnen. In den Abbildungen 7.1 und 7.2 sind die entsprechenden Ergebnisse dargestellt. Die Achsenbezeichnungen wurden bereits in Kapitel 6.1.2.1 beschrieben.

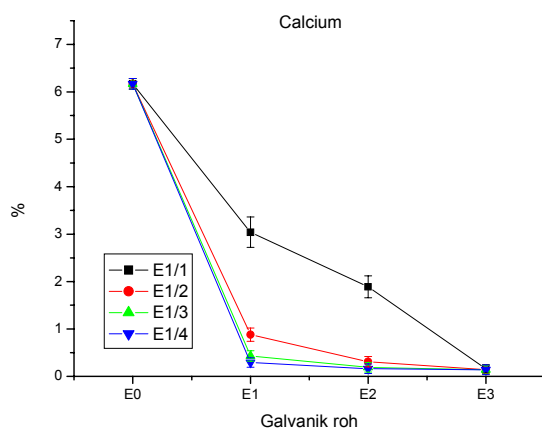


Abbildung 7.1 Veränderung des Calciumgehalts des Galvanikbodens während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

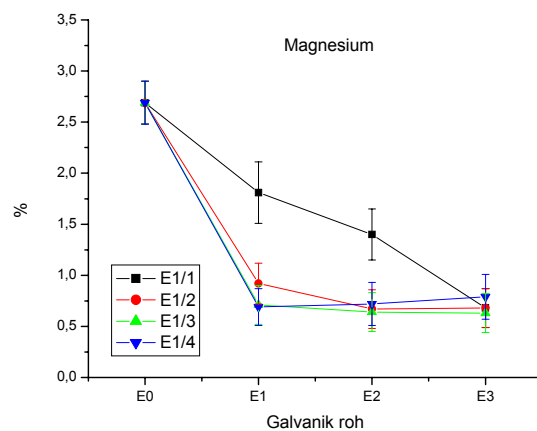


Abbildung 7.2 Veränderung des Magnesiumgehalts des Galvanikbodens während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

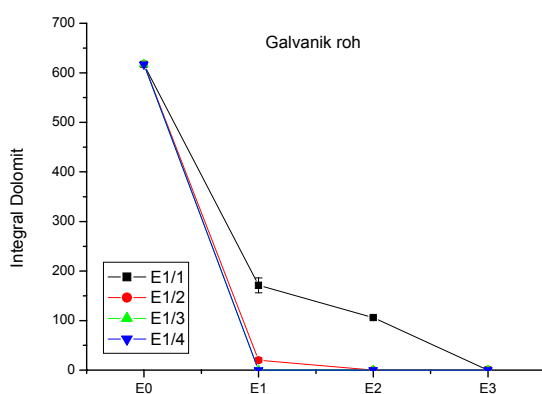


Abbildung 7.3 Veränderung des Dolomitgehaltes des Galvanikbodens während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

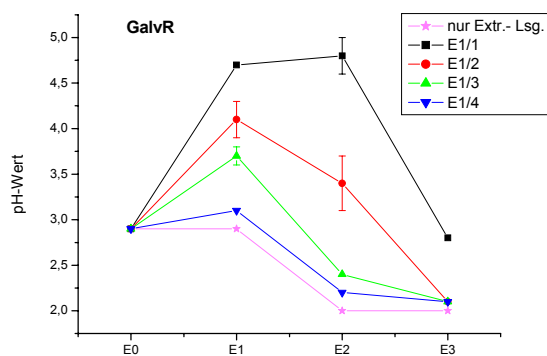


Abbildung 7.4 Veränderung der pH-Werte der Extrakte während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4. Die violette Linie stellt die pH-Werte des reinen Extraktionsmittels dar.

Die schwarzen Kurven (E1/1) bezeichnen den Extraktionsverlauf, den man erhält, wenn man die Extraktion genau nach der BCR-Vorschrift durchführt, d.h. jeden Extraktionsschritt einmal macht. Die Phasenzuordnung für das *Calcium* (in Klammern *Magnesium*) sieht demnach folgendermaßen aus: ca. 50% (30%) des Gesamtgehalts ist adsorbiert oder an Carbonate gebunden, ca. 20% (15%) ist an amorphe Fe- und Mn-Oxide, fast 30% (> 30%) ist organisch (oder sulfidisch) gebunden und weniger als 3% (25%) befindet sich in der Restmatrix.

Die mineralogische Untersuchung ergibt jedoch, dass das Carbonat nach dem ersten Extraktionsschritt nicht, wie in der Extraktionssequenz vorgesehen, völlig gelöst ist, sondern noch erhebliche Mengen vorhanden sind (Abbildung 7.3). Der Kurvenverlauf ist parallel zu dem des Ca. Erst nach dem letzten Schritt ist der Dolomit wirklich zerstört. Doch nicht nur Magnesium, Calcium und alle in den Carbonaten gebundene Elemente werden den verschiedenen Bodenphasen dadurch falsch zugeordnet:

Austauschbare und an Carbonate gebundene Elemente (E1)

Die Carbonatauflösung ist immer mit einem Säureverbrauch, d.h. mit einem pH-Anstieg verbunden. Die in den Extrakten gemessenen pH-Werte sind in der Abbildung 7.4 (schwarze Kurve) dargestellt. Während der Essigsäure-Extraktion (E1) steigen sie um fast 2 Einheiten auf etwa 4,7 an. Wie in Abschnitt 3.1 gezeigt wurde, ist bei einem so hohen pH-Wert eine (nahezu) vollständige Desorption von Metallionen wie Cu, Pb, Zn, Co, Ni usw. nicht zu erwarten, gleichzeitig ist die Adsorption von aus dem Dolomit freigesetzten Elementen wahrscheinlich. Es werden hierdurch also weniger Kationen freigesetzt als dies bei einem vergleichbaren Boden mit geringerem Carbonatgehalt der Fall wäre.

Die Tendenz von Huminstoffen, mit Metallionen Komplexe zu bilden, ist bei höherem pH stärker (Kap. 3.5). Durch Komplexbildung mit *unlöslichen* Huminstoffen werden also mehr Kationen fixiert als dies bei einem niedrigeren pH-Wert der Fall wäre; durch Komplexbildung mit *löslichen* Huminstoffen werden Kationen mobilisiert. Diese Mobilisierung wird durch den Anstieg der Löslichkeit von Humin- und Fulvosäuren bei höherem pH gefördert.

Die genannten Effekte weisen zwar in unterschiedliche Richtungen, bewirken aber alle eine Verfälschung der Phasenzuordnung, die noch zusätzlich zur Verschleppung der Carbonatphasen auftritt. Wenn der pH-Wert sich stark erhöht, kann der erste Extraktionsschritt also weder die austauschbaren noch die an Carbonate gebundenen Elemente quantifizieren und hat also fast keine Aussagekraft mehr.

Reduzierbare Phase (E2)

Auch die beiden letzten Extraktionsschritte werden mit sauren Lösungen durchgeführt. Da zu Beginn der Extraktionen jeweils noch relativ viel Dolomit im Boden war, steigen auch hier die pH-Werte deutlich an. Der Endwert der Hydroxylaminhydrochloridextraktion (E2) ist 4,8; alle für E1 bereits diskutierten Fehler können also auch hier auftreten. Da auch die Reduktion von Eisen- und Manganoxiden Protonen verbraucht (Gl. 3.3), sollte ein so hoher pH-Wert sich nachteilig auf diese Reaktionen auswirken. Dies wird durch die Literatur bestätigt:

Luoma (1981) fand, dass die Reduktion mit 0,1 N $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in HNO_3 , pH 2, sehr empfindlich auf Calciumcarbonat ist. Er zeigte, dass die Freisetzung von Cu, Zn und Fe (und wie er vermutet auch von weiteren Metallen) durch Calciumcarbonat in der Probe herabgesetzt wird.

(Als Konsequenz empfiehlt er, keine carbonatreichen Proben mit Hydroxylaminhydrochlorid zu extrahieren.) Bermond et al. (1998) stellten fest, dass das Ausmaß der erneuten Fixierung von bereits freigesetzten Metallionen stark vom pH-Wert der Lösung abhängt. Davidson et al. (1999) kritisieren für diesen Schritt im BCR-Schema, dass bei der Herstellung der Extraktionslösung keine genauen Mengen der zuzugebenden Salpetersäure angegeben werden. Die für die pH-Wert-Einstellung nötigen Mengen waren bei verschiedenen Mitarbeitern reproduzierbar unterschiedlich, wodurch die extrahierbaren Metallmengen in diesem und dem folgenden Schritt gravierend beeinflusst wurden. Sahuquillo et al. (1999) variierten den pH-Wert der Hydroxylaminhydrochloridlösung. Sie stellten fest, dass die Extraktgehalte relativ konstant niedrig blieben, wenn die zugesetzten Extraktionslösungen pH-Werte zwischen 1,8 und 3 besaßen, aber für die Elemente Cr, Cu und Pb dramatisch anstiegen, wenn ein Wert von 1,8 (was einem pH-Wert von etwa 3,4 im Extrakt entsprach!) unterschritten wurde. Auch hier wurde eine relativ carbonatreiche Probe (Ca-Gehalt > 5%) untersucht. Liegen in der Probe Fe- oder Mn-Oxidpartikel mit Carbonatummantelungen vor, wird die Auflösung dieser Partikel auch dadurch beeinträchtigt.

Oxidierbare Phase (E3)

Der pH-Anstieg des letzten Extraktes (E3, mit konzentrierter Salpetersäure auf pH 2 gebrachte Ammoniumacetatlösung) auf 2,8 fällt relativ gering aus, da ein Teil des Carbonates, das nach Schritt 2 noch vorhanden war, schon durch die Behandlung mit der sauren Wasserstoffperoxidlösung zersetzt wurde. Diese Behandlung mit Wasserstoffperoxid läuft also ebenfalls bei einem höheren pH ab, als eigentlich vorgesehen. Dies kann sich negativ auf den Verlauf der Oxidation auswirken, da die oxidative Wirkung von Wasserstoffperoxid gemäß



pH-abhängig ist. Zusätzlich kann es, je nach den Konzentrationen der freigesetzten Ionen, auch zu Fällungen, beispielsweise von Oxiden, Hydroxiden, Sulfaten oder Oxalaten kommen, die durch die anschließende Extraktion mit Ammoniumacetatlösung nicht oder nur teilweise wieder rückgängig gemacht werden können. Nach Pickering (1981) muss die Wasserstoffperoxidlösung zur Oxidation des organischen Materials sauer sein, weil ansonsten freigesetzte Ionen leicht readsorbiert werden oder von ausfallendem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ leicht mitgerissen werden.

Mehrfach-Essigsäureextraktionen

Die pH-Änderungen, die durch die Auflösung des Carbonates bedingt sind, können also die Effektivität jedes einzelnen Extraktionsschrittes beeinflussen. Eine Phasenzuordnung aus so gewonnenen Analysenwerten ist wenig sinnvoll. Es ist also unbedingt notwendig, das Carbonat schon im ersten Extraktionsschritt vollständig zu entfernen und dafür zu sorgen, dass der pH-Wert niedrig bleibt.

Um dies zu erreichen, sind grundsätzlich vier Vorgehensweisen denkbar: Verwendung einer höheren Essigsäure-Konzentration, Zugabe geeigneter Mengen zusätzlicher Säure, ähnlich wie beim pH-stat-Verfahren, Zugabe einer größeren Menge der 0,11 M Essigsäurelösung oder Wiederholung des ersten Extraktionsschrittes, bis der pH-Wert des Extrakts sich nur noch wenig von dem der eingesetzten Lösung unterscheidet.

Der erste Weg ist der einfachste und schlechteste, da, wie bereits in Kapitel 3 erläutert, eine deutliche Unterschreitung des im BCR-Schema vorgesehenen pH-Wertes die Extraktion stark beeinflussen würde, vor allem durch Anlösen von Fe- und Manganoxiden, Aluminiumhydroxid und Silikaten. Bei einer Säure-Titration bleibt der pH-Wert zwar stabil, durch die Zerstörung des Carbonates wird aber, ebenso wie bei der vorigen Methode, eine große Menge an Ionen freigesetzt, was zu Problemen durch Überfrachtung der Lösung führen kann (Hohe Elektrolytkonzentrationen (durch Ca, Mg und Carbonationen z.B.) bewirken ein niedrigeres elektr. Potential an den Feststoffoberflächen. Die Readsorption von Kationen an bei niedrigen pH-Werten positiv geladenen Oberflächen wird also erleichtert (Barrow et al., 1993). Es können außerdem Fällungsreaktionen auftreten, Probleme durch Interferenzen bei der Lösungsanalytik sind möglich). Zusätzlich muss ein Autotitrator verfügbar sein. Durch die Anzahl der Titrationsplätze wird dann die Anzahl der parallel extrahierbaren Proben limitiert.

Will man die Extraktion einfach mit einer größeren Menge der Lösung durchführen, so muss diese Menge erst durch einen Vorversuch bestimmt werden; man kann nicht grundsätzlich zu allen Proben ein deutlich höheres Volumen geben, da dann Probleme mit der Lösungsanalytik aufgrund zu niedriger Konzentrationen auftreten können oder, bei Auswertung mittels RFA, die Handhabbarkeit so großer Lösungsvolumina nicht mehr gegeben ist (Horizontalschüttler, Zentrifugen usw. für Proben im Liter-Maßstab würden benötigt).

Eine (unter Umständen mehrfache) Wiederholung des ersten Extraktionsschrittes bis zum Erreichen eines Wertes nahe dem Anfangs-pH hat den Nachteil, dass sie sehr arbeitsaufwändig sein kann, je nachdem wie viele Wiederholungen nötig sind. Mit den zusätzlichen Arbeitsschritten steigen die Ergebnisunsicherheiten für die Gesamtextraktion. Ein weiterer Nachteil ist, dass die bei einem starken pH-Anstieg zusätzlich in Lösung gegangene organische Substanz mit der entsprechenden Essigsäurelösung entfernt wird; eine hierdurch entstandene Verfälschung des Ergebnisses ist durch die Wiederholung des Extraktionsschrittes nicht mehr zu korrigieren. Die Methode ist jedoch simpel und ohne aufwändige Apparaturen anwendbar: Eine einfache pH-Messung des Extraktes zeigt, ob eine Wiederholung nötig ist, oder ob mit dem zweiten Extraktionsschritt fortgefahren werden kann. Das Carbonat ist danach zuverlässig zerstört; die bereits gelösten Ionen werden mit der Extraktionslösung jeweils entfernt, so dass die weitere Auflösung bei der Wiederholung des Schrittes nicht durch die hohe Ca- bzw. Mg-Konzentration in der Lösung behindert wird. In den vorhergehenden Schritten readsorbierte oder erst gar nicht desorbierte Ionen können (wieder) mobilisiert werden. Von Vorteil ist weiterhin, dass man Analysenergebnisse für jeden Wiederholungsschritt erhalten kann. Daher bietet sich hier diese Vorgehensweise für die weitere Untersuchung der Probe an.

Die Ergebnisse, die bei Wiederholungen des ersten Extraktionsschrittes für Ca, Mg und Dolomit erhalten wurden, sowie die resultierenden Extrakt-pH-Werte sind ebenfalls in den Abbildungen 7.1 bis 7.4 dargestellt. Die rote Kurve zeigt die Werte für die Extraktion E1/2E2E3, die grüne und die blaue entsprechend für E1/3E2E3 bzw. E1/4E2E3.

Die Ca- und Mg- Gehalte sowie der Dolomitanteil gehen bereits nach zweimaliger Extraktion mit Essigsäure deutlich zurück, die dritte und vierte Essigsäureextraktion lösen nur wenig mehr (asymptotisches Verhalten); Dolomit ist nach diesen Schritten nicht mehr nachweisbar.

Da der pH-Wert aber erst bei der vierten Extraktion nicht mehr nennenswert ansteigt (Ausgangswert: pH 2,9, E1/2: 4,1, E1/3: 3,7, E1/4: 3,1), ist die Extraktion mit Essigsäure erst nach diesem Schritt wirklich abgeschlossen.

Die Gehalte an Dolomit, Calcium und Magnesium bleiben bei den darauf folgenden Extraktionen (E2 und E3) nahezu unverändert. Auch Wiederholungen von E2 oder der Ammoniumacetatextraktion in E3 haben keinen Einfluss auf die Extraktion der Elemente Ca und Mg, so dass man folgende Zuordnung treffen kann: 95% des Ca und 74% des Mg sind austauschbar oder liegen als Carbonat vor. Etwa 2% des Ca sind reduzierbar, 3% des Ca bzw. 26% des Mg sind hauptsächlich in der aus Silikaten und kristallinen Oxiden bestehenden Restmatrix enthalten.

Da die Graphiken für Ca, Mg und den Dolomit nahezu gleich aussehen, liegt die Vermutung nahe, dass die in E1 aus dem Dolomit freigesetzten Mengen an diesen Metallen die austauschbaren deutlich überwiegen. Diese These wird durch folgende Bilanzierung gestützt: Schuster et al. (1998) geben an, dass im Galvanikboden 3,5% anorganischer Kohlenstoff (ausschließlich im Dolomit) enthalten ist. Dies entspricht (ideale Stöchiometrie für den Dolomit vorausgesetzt) 5,8% Ca und 3,5% Mg, bzw. etwa 27% Dolomit. Die Summen der in den vier Essigsäureextraktionen freigesetzten Gehalte betragen $5,9 \pm 0,1\%$ Ca und $2 \pm 0,21\%$ Mg, was zumindest für das Calcium sehr gut mit dem aus dem Dolomit-Kohlenstoff-Gehalt berechneten Wert übereinstimmt.

Da die Wiederholung der Ammoniumacetatextraktion in Schritt E3 (= E3/2) für kein Element eine wesentliche Veränderung ergibt, wird hierauf im Folgenden nicht mehr eingegangen.

7.1.1.2 Eisen

Bei jedem Extraktionsschritt besteht die Gefahr, dass schon Phasen angegriffen werden, die erst in einem der folgenden Schritte zerstört werden sollten. Bei der Wiederholung des ersten Extraktionsschrittes ist besonders eine vorzeitige Anlösung der Eisen- und Manganoxide zu befürchten.

Kristalline Eisen- und Manganoxide wurden in der Galvanik-Probe nicht gefunden, amorphe sind mittels Diffraktometrie nicht identifizierbar; sie erhöhen lediglich durch Streuung die Untergrundintensität. Daher war hierdurch eine Verfolgung des Extraktionsverlaufes leider nicht möglich. Die Extraktionsergebnisse, die mittels RFA bestimmt wurden, sind in Abbildung 7.5 dargestellt.

Man erkennt im ersten Extraktionsschritt keinen Unterschied für die einzelnen Essigsäure-Extraktionen. Die AAS-Messwerte (Tabelle 7.1) steigen zwar von E1/1 nach E1/4 an, doch ist dieser Anstieg nicht signifikant, da die Ergebnisunsicherheiten in der selben Größenordnung sind; alle Messwerte für den Schritt E1/n sind nahe der Nachweisgrenze von $0,06 \mu\text{g/g}$. Selbst wenn man annimmt, dass dieses Eisen vollständig aus vorzeitig gelöstem Eisenoxid stammt, ist die Menge also für das Eisen selbst und erst recht für die in Eisenoxiden enthaltenen Spurenelemente völlig unerheblich.

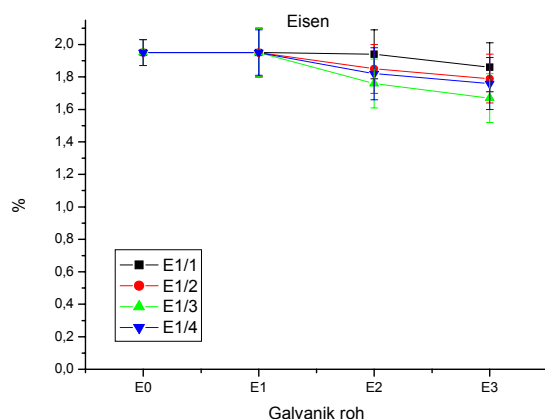


Tabelle 7.1 AAS-Messwerte für den Galvanik-Rohboden (E1/4E2/4E3/2) in $\mu\text{g/g}$ Extrakt.

E1/1	$0,09 \pm 0,07$
E1/2	$0,11 \pm 0,03$
E1/3	$0,15 \pm 0,04$
E1/4	$0,19 \pm 0,02$
E1/4E2/1	$31,91 \pm 2,66$
E1/4E2/2	$15,92 \pm 3,01$
E1/4E2/3	$13,25 \pm 0,04$
E1/4E2/4	$7,66 \pm 0,62$
E1/4E2/4E3/1	$19,33 \pm 0,04$
E1/4E2/4E3/2	$2,73 \pm 0,02$

Abbildung 7.5 Veränderung der Eisengehalte des Galvanikbodens während der Extraktion E1/nE2/1E3, $n = 1$ bis 4.

Wie in Abbildung 7.5 weiter zu erkennen ist, bleibt die Fe-Konzentration der Probe in Schritt E2, der eigentlich die amorphen Eisenoxide freisetzen soll, nahezu unverändert, wenn die vorhergehende Essigsäureextraktion nur einfach durchgeführt wurde. Der entsprechende AAS-Messwert (E1/1E2/1) beträgt $3,37 \pm 0,03 \mu\text{g/g}$. Ein Vergleich mit dem Wert für E1/4E2/1 in Tabelle 7.1 zeigt, dass etwa 10 mal mehr extrahiert wird, wenn die Essigsäureextraktion vollständig war.

Dennoch ist die mobilisierbare Eisenmenge, verglichen mit dem Gesamtgehalt, nur gering. Um die Vollständigkeit der E2-Extraktion zu überprüfen, wurde daher auch dieser Extraktionsschritt wiederholt, und zwar ausgehend von der bereits vierfach mit Essigsäure behandelten Probe. Die Abbildungen 7.6 und 7.7 zeigen die Ergebnisse.

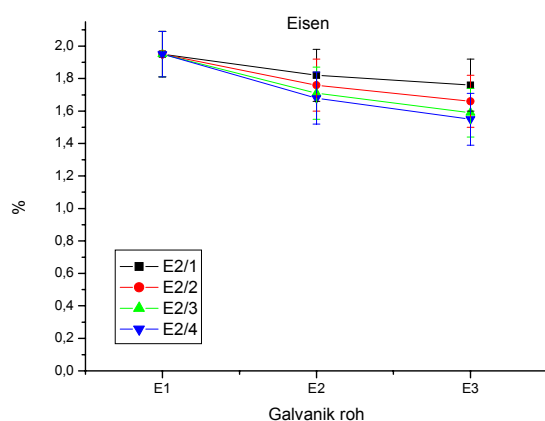


Abbildung 7.6 Veränderung der Eisengehalte des Galvanikbodens während der Extraktion E1/4E2/nE3, $n = 1$ bis 4.

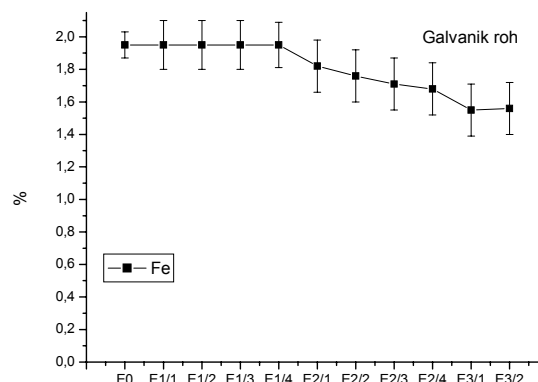


Abbildung 7.7 Extraktionsverlauf für die Extraktion E1/4E2/4E3/2 (GalvR)

Wie man an den Abbildungen 7.6 und 7.7 sowie den AAS-Werten in Tabelle 7.1 erkennt, sind durch die erste Wiederholung von E2 noch mit E2/1 vergleichbare Fe-Mengen mobilisierbar, bei jeder weiteren werden es aber weniger, so dass der Schritt E2 nach drei Wiederholungen beendet wurde.

An der im Schritt E3 freigesetzten Eisenmenge ändert sich fast nichts, so dass man davon ausgehen kann, dass dieser Schritt durch die Wiederholungen nicht beeinflusst wird.

Die Verteilung des Eisens auf die einzelnen Extraktionsschritte sieht folgendermaßen aus: < 0,2% werden in E1, 14% in E2, 7% in E3 freigesetzt, 79% verbleiben im Rest.

7.1.1.3 Natrium, Aluminium, Silicium, Kalium, Titan, Vanadin, Chrom, Rubidium, Zirkon und Molybdän

Die Gehalte der Haupt- und Nebenelemente Na, Al, Si, K und Ti sowie der Spurenmetalle V, Cr, Rb, Zr und Mo ändern sich während der sequentiellen Extraktionen nicht signifikant. Auch die Wiederholungen der einzelnen Extraktionsschritte haben keinen Einfluss auf die Extrahierbarkeit, so dass diese Elemente im Wesentlichen der silikatischen Matrix des Bodens sowie kristallinen Oxiden zugeordnet werden können. Auf die außerordentliche Stabilität von Zirkon im gleichnamigen Mineral wurde bereits in Abschnitt 3.2.3 hingewiesen.

7.1.1.4 Mangan, Strontium, und Barium

Auch für diese Elemente wird offensichtlich die Zuordnung der Metalle zu den einzelnen Phasen stark verfälscht, wenn das Carbonat nicht schon im E1-Schritt vollständig gelöst wird (Beispiel Mangan, s. Abbildung 7.8). Die Graphen ähneln denen des Calciums und Magnesiums (Abschnitt 7.1.1.1) sehr: Die Gehalte sinken während der Mehrfach-Essigsäureextraktion schrittweise auf einen Endwert. Dieser ist für das *Strontium* schon nach zweifacher Extraktion erreicht: Das im Essigsäureschritt freigesetzte Strontium stammt wahrscheinlich fast ausschließlich aus dem Carbonat.

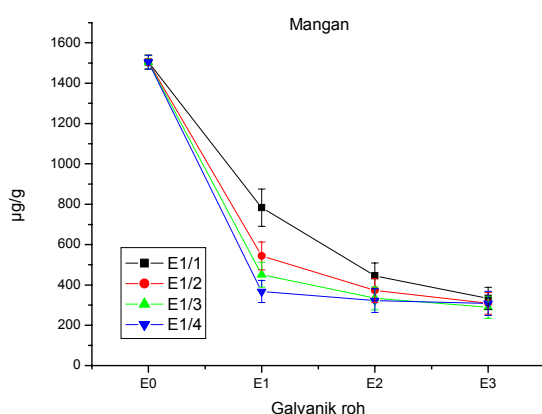


Tabelle 7.2 Extrahierbare Mengen Mn, Sr und Ba, bezogen auf den Gesamtgehalt (E1/4E2/4E3)

	E1	E2	E3	Rest
Mn	75%	4%	1%	20%
Sr	48%	3%	0%	49%
Ba	43%	2%	0%	55%

Abbildung 7.8 Veränderung des Mangangehaltes während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4

Für die Elemente *Mangan* und *Barium* werden die pro Schritt freigesetzten Mengen nur langsam kleiner. Diese Elemente sind ebenfalls zum größten Teil dem Dolomit zuzuordnen, ein kleinerer Teil ist aber sicherlich auch von Feststoffoberflächen desorbiert.

Da alle drei Elemente schwerlösliche Carbonate bilden, ist der hohe Anteil im Dolomit leicht erklärbar. Allen drei Metallen ist gemeinsam, dass sie durch Reduktion oder durch Oxidation kaum weiter mobilisierbar sind. Die Wiederholung von Schritt E2 wirkt sich auf die Extraktionen nicht aus.

7.1.1.5 Kobalt, Nickel und Zink

Als Beispiel für diese Metalle sind die Extraktionsverläufe für das Ni dargestellt (Abbildungen 7.9 und 7.10); Co und Zn verhalten sich sehr ähnlich. Ein Vergleich von Abbildung 7.9 mit den entsprechenden Abbildungen für die Elemente Ca, Mg, Mn, Sr und Ba zeigt deutliche Übereinstimmungen für den ersten Extraktionsschritt. Danach hören die Ähnlichkeiten auf: ausgehend von den in E1 erreichten Werten verlaufen die Kurven in E2 und E3 mehr oder weniger parallel; die Restwerte unterscheiden sich deutlich voneinander. Das bedeutet, dass hier nicht nur die *Verteilung* der in E1 bis E3 mobilisierbaren Menge verändert wird, sondern sogar absolut gesehen *weniger mobilisierbar* ist, wenn die Essigsäureextraktion unvollständig bleibt.

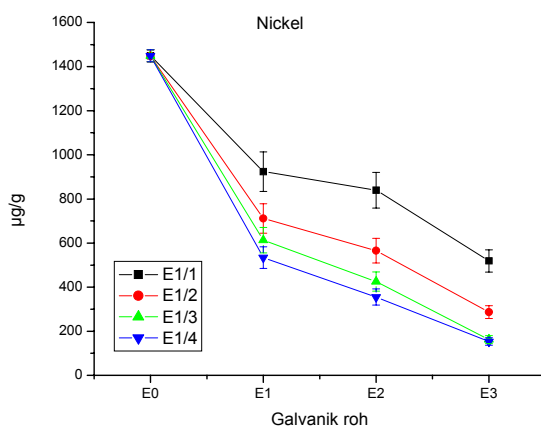


Abbildung 7.9 Veränderung des Nickelgehaltes während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

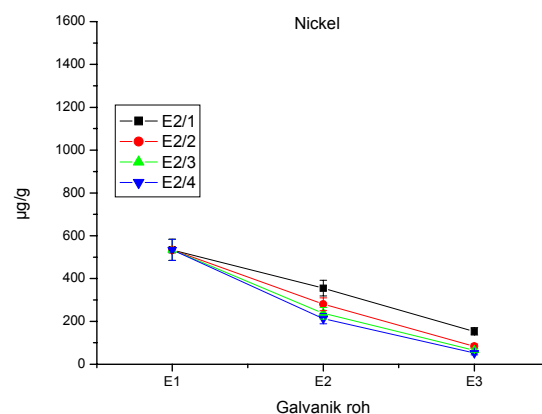


Abbildung 7.10 Veränderung des Nickelgehaltes während der Extraktion E1/4E2/nE3, n = 1 bis 4.

Der Anstieg der Löslichkeit bei der Wiederholung der Essigsäureextraktion ist nicht so drastisch wie der für das Calcium, was darauf hinweist, dass zumindest ein Teil der Metallionen nicht an das Carbonat gebunden sind. Mit sinkendem pH-Wert steigt der Anteil der aus dem Carbonat gelöst und von den Oberflächen desorbierten Ionen. Für die einfache BCR-Extraktion ohne Wiederholung können in E2 aus den Fe- und Mn-Oxiden keine nennenswerten Mengen der Metalle freigesetzt werden, da die Eisen-Oxide in diesem Schritt nicht angegriffen werden (s. Fe-Extraktion, Kap. 7.1.1.2) und keine großen Mengen Mn-Oxide in der Probe vorhanden sind. Wurde die Essigsäureextraktion vollständig durchgeführt (E1/4), werden die Kationen bei der Reduktion aus dem Eisenoxid freigesetzt. Diese Menge „fehlt“ bei der einfachen BCR-Extraktion und wird auch nicht im E3-Schritt gelöst. Die Differenz der Restgehalte ist allerdings größer als die in E2 aus den Eisenoxiden extrahierbare Menge. Der Grund hierfür ist den Extraktionsergebnissen nicht zu entnehmen.

Wiederholt man, basierend auf E1/4, den Reduktionsschritt, so kann in E2 parallel zur Eisen-Mobilisierung weiteres Metall freigesetzt werden; die im letzten Schritt mobilisierbare Menge bleibt etwa gleich (Abbildung 7.10); sie entspricht für Nickel etwa der Menge, die auch durch Extraktion mit Natronlauge gelöst werden kann, also an Humin- und Fulvosäuren gebunden ist (s. Kapitel 6.1.2.4).

Nach Schuster et al. (1998) wurden Ni, Cu und Pb durch Galvanik-Abwässer und Bleiabfälle in den Boden eingetragen. Schadstoffe, die einen Boden oder ein Sediment nachträglich kontaminieren, sind meist nicht so fest gebunden wie die natürlich vorkommenden (Hirner, 1992). Nach Tack und Verloo (1995) lassen hohe Metallanteile in den ersten Fraktionen der Tessier-Extraktion (einschließlich reduzierbare) auf relativ hohe anthropogene Anteile der Schwermetallbelastung schließen.

Tabelle 7.3 Extrahierbare Mengen Co, Ni und Zn, bezogen auf den Gesamtgehalt (E1/4E2/4E3)

	<i>E1</i>	<i>E2</i>	<i>E3</i>	<i>Rest</i>
<i>Co</i>	39%	13%	0%	48%
<i>Ni</i>	63%	22%	11%	4%
<i>Zn</i>	42%	17%	8%	33%

In Tabelle 7.3 sind die extrahierbaren Gehalte für die Elemente Co, Ni und Zn angegeben. Danach ist Nickel, das fast vollständig mobilisiert werden kann (85% bereits in den ersten beiden Extraktionsschritten), eindeutig als anthropogene Belastung einzuordnen, aber auch ein großer Teil des Zn (fast 60%) ist diesen Schritten zuzuordnen. Han et al. (1995) untersuchten zahlreiche natürliche und kontaminierten Böden mittels sequentieller Extraktion nach einem modifiziertem Tessier-Schema. Sie fanden, dass „natürliches“ Zink in Böden normalerweise zum größten Teil in Silikaten und *kristallinen* Eisenoxiden zu finden ist. Auch Hornburg und Brümmer (1993) geben an, dass Zn in Böden hauptsächlich in Silikaten und Eisenoxiden vorliegt und nur wenig an die organische Fraktion gebunden ist.

Ein Vergleich der Extraktionswerte für Nickel mit denen von Schuster et al. (1998) wird in Kapitel 7.1.2 durchgeführt.

7.1.1.6 Kupfer, Yttrium und Blei

Die Extraktionsergebnisse, die man *bei nur einfacher* Durchführung des ersten Extraktionsschrittes erhält, ergeben für die drei Elemente das Gleiche: Sie sind (fast) ausschließlich in der organischen Fraktion sowie in den Silikaten und kristallinen Oxiden gebunden (s. Abbildungen 7.11 bis 7.13). Bei den Wiederholungen des Essigsäureschrittes stellt sich jedoch heraus, dass dies nur für das Yttrium wirklich zutrifft.

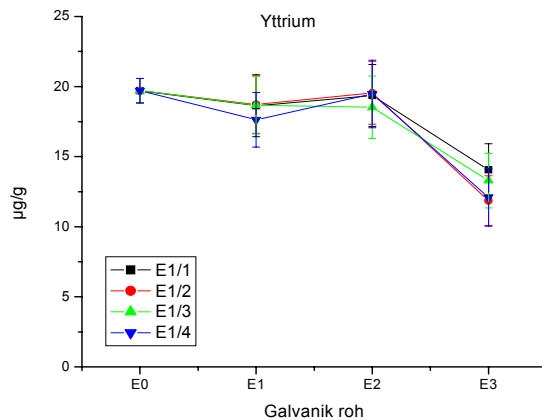


Abbildung 7.11 Veränderung des Yttriumgehaltes während der Extraktion E1/n E2/1 E3, n = 1 bis 4.

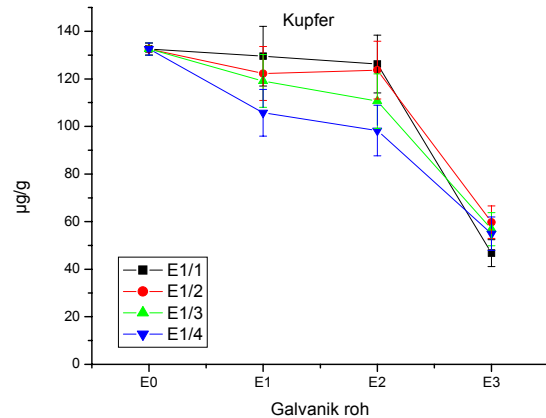


Abbildung 7.12 Veränderung des Kupfergehaltes während der Extraktion E1/n E2/1 E3, n = 1 bis 4.

Ein großer Teil des *Kupfers* wird erst durch die Wiederholungen aus der Fraktion Carbonat/Austauschbare freigesetzt (Abbildung 7.12). Die Lösung des Cu verläuft aber nicht parallel zu der des Ca (Abbildung 7.1) und damit auch nicht parallel zur Carbonatlösung in E1. Dies lässt sich folgendermaßen erklären:

Gerade Cu (und auch Pb) bilden sehr stabile Komplexe mit Huminstoffen und werden fest an Fe- und Mn-Oxide und an organische Bodenbestandteile adsorbiert (Kapitel 3). Nur wenig Cu ist bei pH-Werten < 3 an Goethit adsorbierbar, zwischen pH 3 und 5,5 steigt die adsorbierbare Menge jedoch steil an (Schwertmann und Taylor, 1989); ab etwa pH 4 beginnt die Adsorption von Cu an Al-Hydroxide (Pa Ho Hsu, 1989); an Feststoffpartikel gebundene organische Komplexe von Cu und Pb sind unterhalb von pH 3 nicht mehr stabil (Brümmer et al., 1986). Die genaue Einhaltung des pH-Wertes bei diesem Schritt sollte also gerade für Cu und Blei von besonderer Wichtigkeit sein.

Wie bereits erwähnt, steigt der pH-Wert in E1/1 auf 4,7 (s. Abbildung 7.4): Wenn im Carbonat enthaltenes Cu (oder Pb) freigesetzt wird, wird es in E1/1 sogleich wieder an den Boden adsorbiert; austauschbares Cu (oder Pb) wird erst gar nicht mobilisiert. Auch im Schritt E1/1E2 (pH 4,8) kann die im vorhergegangenen Schritt ausgebliebene Lösung nicht nachgeholt werden. Diese erfolgt erst im letzten Schritt, E3, (pH 2,8) zusammen mit der Freisetzung des organisch gebundenen Kupfers (und Bleis).

Auch bei den ersten beiden Wiederholungen der Essigsäureextraktion (pH 4,1 bzw. 3,7) und in Schritt E1/2E2 (pH 3,4) verhindert die Readsorption, dass die freigesetzten Kationen vollständig extrahiert werden können.

Der Anteil des aus Fe- und Mn-Oxiden mobilisierbaren Kupfers ist nur gering und nimmt auch durch Wiederholung des Reduktionsschrittes kaum zu. Da die Endwerte nach E3 für alle vier Extraktionsvarianten etwa gleich sind, scheint die oxidative Freisetzung von Kupfer durch die etwas unterschiedlichen Extraktionsbedingungen, die durch verschiedene Anfangs-Carbonatgehalte und –pH-Werte gegeben sind, nicht beeinflusst zu werden. Das Cu ist also vorwiegend aus der säurelöslichen und der organischen Fraktion mobilisierbar (s. Tabelle 7.4).

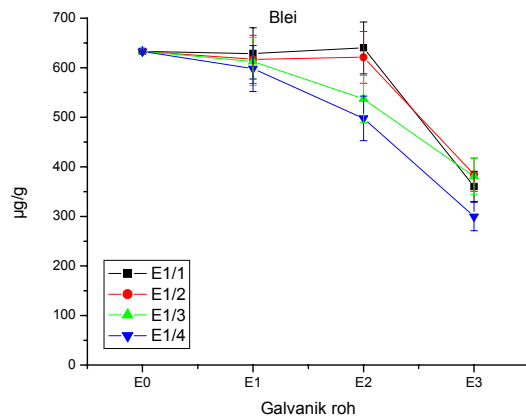


Abbildung 7.13 Veränderung des Bleigehaltes während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

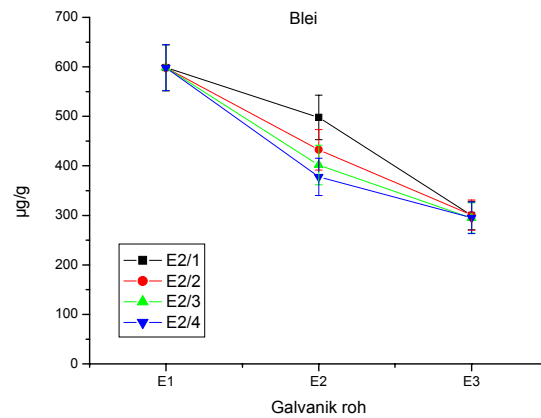


Abbildung 7.14 Veränderung des Bleigehaltes während der Extraktion E1/4E2/nE3, n = 1 bis 4.

Tabelle 7.4 Extrahierbare Mengen Cu, Y und Pb bezogen auf den Gesamtgehalt (E1/4E2/4E3)

	<i>E1</i>	<i>E2</i>	<i>E3</i>	<i>Rest</i>
<i>Cu</i>	20%	12%	27%	41%
<i>Y</i>	5%	0%	35%	60%
<i>Pb</i>	5%	35%	13%	47%

Anders das *Blei* (Abbildung 7.13): Auch bei vierfacher Durchführung von E1 ist nur wenig Pb in diesem Schritt in Lösung zu bringen; der Anteil, der aus den *Oxiden* in E2 freisetzbar ist, hängt jedoch stark davon ab, wie vollständig E1 war, bzw. wie stark der pH-Wert während der Extraktion steigt (Abbildung 7.4). In E1/1E2 bzw. E1/2E2 wird kein Pb gelöst. Einerseits läuft die Reduktion nicht oder nur unvollständig ab (s. Kapitel 7.1.1.2), andererseits werden auch hier (wie gerade beim Kupfer beschrieben) die geringen gelösten Mengen readsorbiert und erst im Schritt E3 wieder freigesetzt. Wurde das Carbonat im ersten Schritt entfernt, dann wird in E2 deutlich Blei gelöst, die gesamte extrahierbare Menge steigt an. Wenn der Reduktionsschritt wiederholt wird, dann wird zwar in Schritt E2 mehr mobilisiert, (wobei die zusätzlich pro Schritt freigesetzte Menge immer geringer wird), aber genau diese Menge an Blei wird im letzten Schritt weniger freigesetzt (Abbildung 7.14), so dass der selbe Endwert erreicht wird.

Man könnte daraus schließen, dass durch die wiederholte Anwendung von Hydroxylaminhydrochlorid bereits die oxidierbare Phase angegriffen wird. Dann müsste derselbe Effekt aber auch für alle anderen Elemente, die auch in der organischen Fraktion vorhanden sind, wie beispielsweise Kupfer, Yttrium oder Schwefel, auftreten, was nicht der Fall ist. Wahrscheinlich ist ein kleiner Teil des Bleis tatsächlich in Fe- oder Mn-Oxiden sowie der organischen Substanz gebunden. Ein Teil liegt aber in einer Form vor, bei der weder die oxidierenden noch die reduzierenden Eigenschaften des Extraktionsmittels eine Rolle spielen, sondern nur der pH-Wert für die Löslichkeit maßgeblich ist, wie beispielsweise Bleisulfat. Schuster et al. (1998) sagen aus, dass die Bleikontamination des Bodens durch „Bleiabfälle“ verursacht wurde; eine nähere Spezifikation wurde nicht angegeben. Die ausschließliche Zuordnung des Bleis, das in E2 bzw. E3 extrahiert wird, zu den amorphen Oxiden und der organischen Sub-

stanz ist also sicher falsch. In Tabelle 7.4 sind die Phasenzuordnungen angegeben, die man für die Extraktion E1/4E2/4E3 erhält.

Die Werte in Tabelle 7.4 für das *Yttrium* sind sehr ungenau, da der Gesamtgehalt des Bodens nur 20 µg/g beträgt und schon die Ergebnisunsicherheiten bei 10% dieses Wertes liegen.

Die größten Anteile aller drei Elemente befinden sich in der Restfraktion. 27% des Cu sind mit der organischen Fraktion in E3 mobilisierbar. Dies erscheint relativ wenig, denn Kupfer ist bekannt dafür, dass meist der größte Teil an das organische Bodenmaterial gebunden vorliegt. Die mit Natronlauge extrahierbare Menge Cu ist mit 36% des Gesamtgehaltes deutlich höher als der in E3 extrahierbare Anteil. Dies ist kein Widerspruch: Wie bereits erwähnt, bringt der erste Extraktionsschritt nicht nur in Carbonaten enthaltene und auf Mineraloberflächen sorbierte Kationen in Lösung, sondern auch die Metalle, die in *löslichen* Huminstoffkomplexen oder relativ schwach an *unlösliche* organische Substanz gebundenen sind. Die an das organische Material gebundenen Metalle werden also je nach der Stärke ihrer Bindung auf die Fraktionen „Austauschbare“ (was sie ja, wenn sie sich hier freisetzen lassen, auch sind) und „Oxidierbare“ aufgeteilt. Da mittels sequentieller Extraktion auch Informationen über die Mobilisierbarkeit von Schadstoffen gewonnen werden sollen, ist diese Aufsplittung der organischen Fraktion kein Mangel des Extraktionsschemas. Der Effekt tritt auch in anderen Extraktionssequenzen dort auf, wo die Probe mit Säure behandelt wird. Mittels Photometrie konnten relativ große Mengen an Huminstoffen in den E1-Extrakten der Galvanik-Probe nachgewiesen werden (s. Kapitel 6.5.2). Die tatsächlich mit organischem Material assoziierte Menge Kupfer kann also nach Tabelle 7.4 theoretisch fast 50% des Gesamtgehalts, also etwa 80% des extrahierbaren Anteils, betragen.

Ein Vergleich der Extraktionswerte für Kupfer und Blei mit denen von Schuster et al. (1998) erfolgt in Kapitel 7.1.2.

7.1.1.7 Phosphor, Schwefel und Arsen

In der letzten Gruppe sind die beiden Nichtmetalle Phosphor und Schwefel sowie das Halbmetall Arsen zusammengefasst. Phosphor und Arsen zeigen (zumindest in den ersten beiden Reaktionsschritten) ein sehr ähnliches Verhalten; die Extraktion des Schwefels verläuft dagegen ganz anders als bei allen anderen Elementen (s. Abbildung 7.15):

Bereits bei der ersten Extraktion mit Essigsäure werden 40% (741 µg/g) des Gesamtschwefels gelöst. Den gleichen Wert erreicht man auch durch Elution mit destilliertem Wasser (S4). Durch die Wiederholungen von E1 steigt der extrahierbare Wert auf etwa 50%. Offensichtlich liegt der Schwefel hier in einer sehr leicht löslichen Form vor und ist nicht merklich an den Dolomit gebunden. Ionenchromatographische Messungen (Kapitel 6.6) ergaben, dass der Schwefel in der Atterberg-Lösung (also ebenfalls einem Wassereluat) nahezu vollständig als Sulfat-Schwefel gelöst wird. Die Herkunft so großer Sulfatmengen ist leicht durch die Kontamination des Bodens durch Galvanikabwässer zu begründen. Da die Oxidation der organischen Substanz im letzten Extraktionsschritt den gesamten restlichen Schwefel freisetzt, scheint dieser Schritt weitestgehend vollständig abgelaufen zu sein.

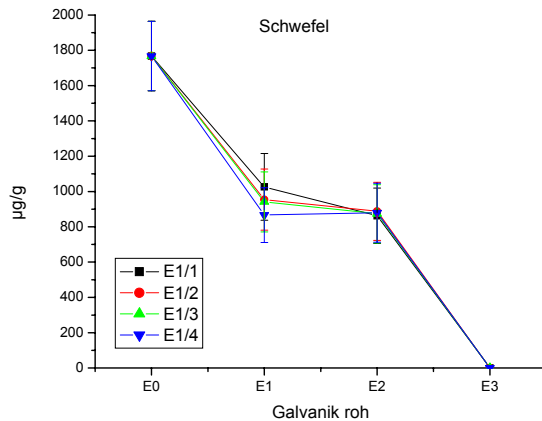


Abbildung 7.15 Veränderung des Schwefelgehaltes während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

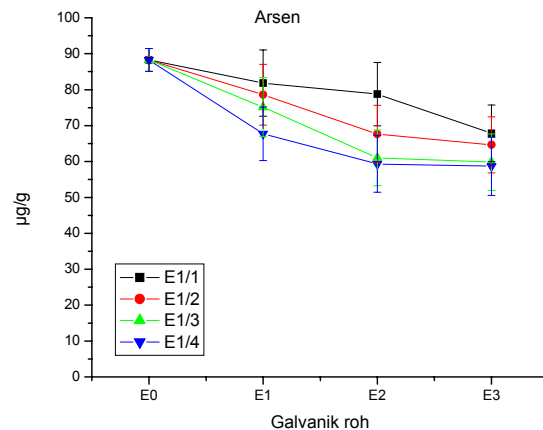


Abbildung 7.16 Veränderung des Arsengehaltes während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

Arsen tritt in Böden in der Regel in den Oxidationsstufen III oder V auf (Lombi et al., 1999). Bei neutralem pH und oxidierenden Bedingungen liegen beide Formen im Gleichgewicht vor, As(V) hauptsächlich als H_2AsO_4^- , As(III) als H_3AsO_3 ; As(III) ist toxischer und mobiler (Keon et al., 2001). Bei niedrigeren pH-Werten (< 7) ist As(V) unter oxischen Bedingungen gegenüber As(III) bevorzugt. Je nach pH-Wert liegt es überwiegend als Arsensäure (H_3AsO_4) oder als (Di)-Hydrogenarsenat (H_2AsO_4^- oder HAsO_4^{2-}) vor. Die Arsenate können durch spezifische Adsorption an den Boden gebunden werden, z.B. starke innersphärische Komplexe mit Eisenhydroxiden bilden, oder auch direkt im Oxid gebunden vorliegen. Die Reduktion von Eisen ist von der Reduktion von As(V) zu As(III) begleitet (Keon et al., 2001).

Da das Arsen also in der Regel anionisch vorliegt, erfolgt die Extraktion normalerweise nicht durch Säuren, wie im BCR-Schema, sondern beispielsweise durch Oxalat, Ammoniumsulfat, -phosphat, oder -fluorid (Lombi et al., 1999). Aber auch durch die BCR-Extraktion konnte etwa 1/3 des Arsens mobilisiert werden (Abbildung 7.16): 23% As werden in E1 gelöst, 10% in E2 und gar nichts in der organischen Fraktion. Letzteres entspricht der Aussage von Gleyzes et al. (2001), wonach Arsen in Böden so gut wie nicht an organische Substanz gebunden vorliegt.

Wird die erste Extraktion *nicht* wiederholt, ist die gesamte extrahierbare Menge an Arsen geringer und die Phasenzuordnung umgekehrt: Der größte Teil scheint aus dem organischen Material mobilisierbar zu sein. Auch diese Ergebnisse weisen in die selbe Richtung wie die von Gleyzes et al. (2001), die einen sehr carbonathaltigen Boden (38% CaCO_3) mehrmals mit Essigsäure/Acetat extrahierten und feststellten, dass dabei 25% des As in diesem Schritt in Lösung gingen, bei der einfachen Tessier-Extraktion aber fast alles im Rückstand verblieb.

Die Säurekonstanten der Arsensäure liegen etwa in denselben Größenordnungen wie die der Phosphorsäure. Da *anorganischer* Phosphor in Böden nahezu ausschließlich als Anionen der ortho-Phosphorsäure (H_3PO_4) vorkommt, ist ein ähnliches Verhalten wie bei As(V) wahrscheinlich. Dies trifft für die ersten beiden Extraktionsschritte zu. 31% des P werden im ersten Schritt, 28% im Reduktionsschritt gelöst. Weitere 23% des Phosphors stammen aus der organischen Phase, 18% sind im Rest fest gebunden. Von den E3-Werten war leider nur der von E1/4E2E3 brauchbar.

Die Wiederholung der Reduktion mit Hydroxylaminhydrochlorid verändert die Extraktionsergebnisse für die drei Elemente so gut wie nicht.

7.1.1.8 Zusammenfassung

Die Elementgehalte des Galvanikbodens sowie die prozentualen Verteilungen der mobilisierbaren Elemente auf die einzelnen Extraktionsschritte sind in den Tabellen 7.6 und 7.7 (S. 87 bzw. 90) nochmals zusammengefasst.

Der Galvanikboden enthält relativ hohe Mengen der Schadstoffe Nickel, Kupfer, Zink, Arsen, Barium und Blei; der Nickelwert liegt deutlich über dem höchsten Prüfwert, den das Bundesbodenschutzgesetz vorsieht. Alle genannten Schadstoffe sind in größeren Mengen mobilisierbar und stellen somit eine Gefährdung der Umwelt dar. Nickel wird zu über 60%, Ba zu mehr als 40% durch schwache Säuren gelöst. Es besteht aber die Möglichkeit, durch Anwendung von Säure eine effektive Reinigung des Bodens durchzuführen. Auch Schuster et al. (1998) kamen bei ihren Untersuchungen des Galvanik-Bodens zu dem Ergebnis, dass eine ausreichende Dekontamination *nur* durch Säuren möglich ist, die die (im Prinzip unerwünschte) völlige Auflösung des im Boden enthaltenen Carbonats bewirken.

Die Anwendung des BCR-Schemas ergibt aufgrund des hohen Carbonatgehaltes des Bodens vor allem für mobile Elemente falsche Phasenzuordnungen und/oder falsche Aussagen bezüglich ihrer Gesamtmobilisierbarkeit, wenn das Carbonat nicht bereits im ersten Schritt vollständig zerstört wird und dafür gesorgt wird, dass der pH-Wert des jeweils letzten Extraktes niedrig bleibt.

7.1.2 Vergleich mit Extraktionsdaten aus einer Tessier-Extraktion

Schuster et al. (1998) führten eine sequentielle Extraktion nach Tessier et al. (1979) an diesem Boden durch. Die Ergebnisse sowie eine kurze Beschreibung des Extraktionsschemas befinden sich in Tabelle 7.5:

Tabelle 7.5 Ergebnisse der sequentiellen Extraktion nach Tessier et al., 1979 (aus Schuster et al., 1998)

<i>Fraktion</i>	<i>Extraktionslösung</i>	<i>% des jeweils gebundenen Metallanteils</i>		
		<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>
<i>austauschbare Kationen</i>	1 M MgCl ₂ (pH 7)	4,5	29,4	2,0
<i>gebunden an Carbonate</i>	1 M NaOAc (pH 5)	5,3	11,5	6,1
<i>gebunden an Fe- und Mn-Oxide</i>	0,04 M NH ₂ OH·HCl in 25% (v/v) HOAc bei 96 ± 3 °C	7,3	33,4	33,6
<i>organisch gebunden</i>	H ₂ O ₂ /HNO ₃ bei 85 ± 3 °C	24,1	3,1	16,5
<i>Residualfraktion</i>	HF/HNO ₃	58,7	22,6	41,8

Um einen Vergleich mit den hier durchgeführten Extraktionen durchführen zu können, wurden die ersten beiden Tessier-Schritte aufsummiert und den E1-Werten der „normalen“ und der BCR-Extraktion mit Wiederholungen gegenübergestellt; der dritte Schritt entspricht etwa E2 und der vierte E3. Die entsprechenden Werte sind in Abbildung 7.17 dargestellt.

Beide Methoden verwenden (fast) die gleichen Chemikalien, die Reihenfolge, in der die einzelnen Phasen angegriffen werden sollen, ist bei beiden gleich, wenn man die ersten beiden Tessier-Schritte als einen Schritt auffasst. Dennoch ist ein Vergleich von Extraktionsergebnissen aus beiden Methoden besonders für sehr carbonatreiche Proben problematisch, da sich die Extraktionslösungen gerade hinsichtlich ihrer Pufferkapazität stark voneinander unterscheiden. Die Auflösung der Carbonate in Schritt 2 des Tessier-Schemas wird bei pH 5 durchgeführt, die im BCR-Schema bei 2,9. Dennoch könnte erstere effektiver sein, denn die zur Pufferherstellung notwendige Essigsäurekonzentration ist etwa 5 mal so hoch wie die Konzentration der BCR-Lösung. Andererseits ist das L/S-Verhältnis mit 8 deutlich geringer als das bei der BCR-Extraktion (40), was den genannten Vorteil wieder mindert.

Die Lösung für den Reduktionsschritt des Tessier-Schemas wird in 25%-iger Essigsäure angesetzt; dies entspricht einer Essigsäurekonzentration von über 4 mol/L. Dieses System kann pH-Wert-Änderungen durch Carbonat-Reste natürlich bedeutend besser abfangen als die geringen Mengen an Salpetersäure, die der Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung für das BCR-Schema zugesetzt werden. Daher kann die Reduktion unter Umständen auch dann noch funktionieren, wenn die Carbonate vorher nicht vollständig beseitigt wurden. Es ist also zu erwarten, dass das BCR-Schema empfindlicher auf Carbonat reagiert als das Tessier-Schema.

Dies ist auch den Ergebnissen in Abbildung 7.17 zu entnehmen: Jeweils der linke der drei zueinander gehörenden Balken stellt die Ergebnisse für das Tessier-Schema dar, der mittlere die für eine herkömmliche BCR-Extraktion. Man erkennt kaum Übereinstimmungen; zu wenig wird in den Schritten E1 und/oder E2 des BCR-Schemas extrahiert, zu viel ist im E3-Schritt und/oder im Rest zu finden.

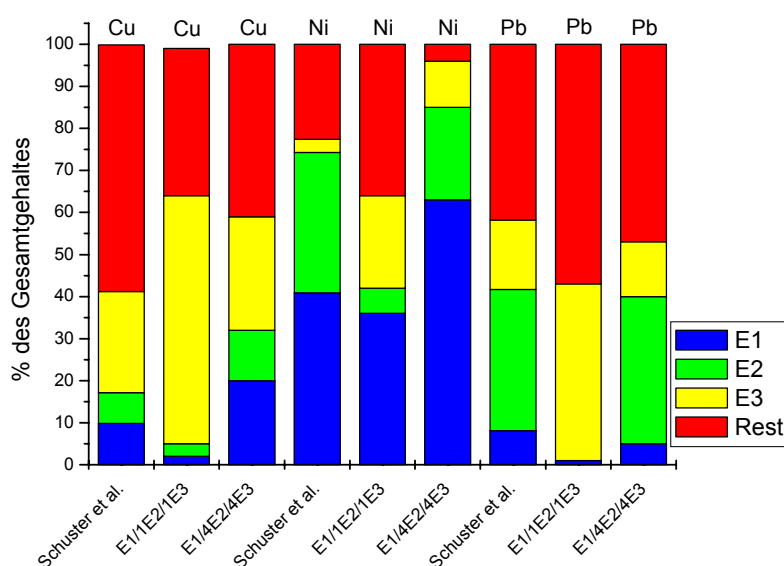


Abbildung 7.17 Gegenüberstellung von Extraktionsergebnissen nach der sequentiellen Extraktion nach Tessier und dem BCR-Schema.

Ein ähnliches Verhalten wird auch in der Literatur bei Vergleichen zwischen den beiden Extraktionsmethoden gefunden: López-Sánchez et al. (1993) stellten fest, dass im BCR-Schema in den ersten beiden Schritten weniger von den Schwermetallen Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn als

in der Tessier-Extraktion gelöst wurde, aber dafür viel mehr aus der organischen/Sulfidfraktion. Im Gegensatz dazu fanden Pérez-Cid et al. (1996), die Klärschlämme (auf Cr, Cu, Pb, Ni, Zn) mit beiden Methoden untersuchten, recht gute Übereinstimmungen der Ergebnisse, außer für das Pb, das in der Wasserstoffperoxidfraktion im BCR-Schema in geringeren Mengen freigesetzt wurde.

Leider sind, wie in den meisten anderen Literaturstellen zu diesem Themenbereich auch, bei keinem der Autoren Hauptelemente oder Mineralphasen angegeben. Man kann also nur vermuten, dass die Proben, die eine gute Übereinstimmung beider Schemata zeigten, wenig, die Proben, die das gleiche Verhalten wie die GalvR-Probe zeigten, viel Carbonat enthielten.

Vergleicht man die Tessier-Werte mit den BCR-Werten, die mittels Mehrfachextraktionen gewonnen wurden (jeweils die rechte Säule in Abbildung 7.17), so sind die Übereinstimmungen deutlich besser. Blei ist so gut wie nicht in Carbonaten enthalten, es wird also aus dem ersten Schritt kein (messbares) Blei in den zweiten eingeschleppt: Die Werte für alle Fraktionen stimmen relativ gut überein.

Über 60% des Nickels, 20% des Kupfers sind im ersten Schritt (BCR) bereits mobilisierbar, also deutlich mehr, als mit der Tessier-Extraktion. Auch die insgesamt extrahierbaren Mengen sind für letztere wesentlich geringer.

Welche der Extraktionen liefert die besseren Ergebnisse, also Ergebnisse, die der „wahren“ Verteilung der Elemente auf die Phasen näher kommen? Um das herauszufinden, müsste die Extraktion nach Tessier an diesem Boden auch unter Hinzuziehung der Hauptelemente und der Mineralphasen durchgeführt werden. Dass die BCR-Daten durch solche Untersuchungen untermauert werden, macht sie glaubwürdiger. Außerdem können die Abweichungen zwischen den Werten folgendermaßen begründet werden: Durch den höheren pH-Wert im Carbonat-Schritt des Tessier-Schemas und das wesentlich kleinere Lösungsvolumen ist die Desorption zumindest gegenüber dem letzten BCR-Wiederholungsschritt erschwert, die Readsorption ist begünstigt. Die in E1 daher nicht freigesetzten Kationen können theoretisch im Reduktionsschritt, der ja bei einem wesentlich geringeren pH (etwa 2) durchgeführt wird, desorbiert werden. Gleichzeitig werden Kationen aus im ersten Schritt nicht gelösten Carbonaten und aus den Oxiden freigesetzt. Da auch hier das Lösungsvolumen deutlich kleiner ist als beim BCR-Schema, kann dies wieder zu Readsorptionsreaktionen führen. Ähnliches kann im letzten Schritt ablaufen. Vereinfacht ausgedrückt: Ein mehr oder weniger großer Teil der Kationen wird von Extraktionsschritt zu Extraktionsschritt weitergeschoben, bis er schließlich dem unlöslichen Rest zugeordnet wird.

Dies sind allerdings nur Vermutungen, die, wie gesagt, experimentell überprüft werden müssten. Sicher ist aber, dass die Ergebnisse, die man mit der „normalen“ BCR-Extraktion *für diese Probe* erhält, für die meisten Elemente falsch sind.

7.1.3 Die Grob- und Tonfraktionen des Galvanikbodens

7.1.3.1 Bilanzierung der Elementgehalte

Der Galvanikboden setzt sich aus 90% Grobanteil (Partikel > 2 µm) und 10% Tonanteil (Partikel < 2 µm) zusammen. Die Konzentrationen des Gesamt-Bodens sowie der beiden Fraktionen und die aus der prozentualen Zusammensetzung berechneten Verteilungen der Elemente auf diese Fraktionen sind in Tabelle 7.6 aufgeführt.

Tabelle 7.6 Elementgehalte von GalvR, GalvG (alt) und GalvT sowie die Verteilung der Elemente auf die Ton- und Grobfraktionen in % des Gesamtgehaltes von GalvR.

		<i>Elementgehalte</i>			<i>Verteilung</i>		
		<i>GalvR</i>	<i>GalvG (alt)</i>	<i>GalvT</i>	<i>GalvG (alt)</i>	<i>GalvT</i>	<i>Summe</i>
Na	[%]	0,34 ± 0,2	0,35 ± 0,2	0,23 ± 0,2	93%	7%	100%
Mg	[%]	2,69 ± 0,21	3,06 ± 0,22	1,53 ± 0,17	102%	6%	108%
Al	[%]	5,22 ± 1,06	4,71 ± 1,07	6,11 ± 0,97	81%	12%	93%
Si	[%]	26,19 ± 3,87	25,32 ± 3,8	25,56 ± 3,77	87%	10%	97%
P	[µg/g]	1699 ± 97	1407 ± 87	2432 ± 127	75%	14%	89%
S	[µg/g]	1767 ± 196	1031 ± 108	1406 ± 152	53%	8%	61%
K	[%]	1,42 ± 0,06	1,27 ± 0,06	1,79 ± 0,06	80%	13%	93%
Ca	[%]	6,17 ± 0,11	6,68 ± 0,11	2,56 ± 0,09	97%	4%	101%
Ti	[%]	0,29 ± 0,03	0,28 ± 0,03	0,31 ± 0,03	86%	11%	97%
V	[µg/g]	75 ± 2	66 ± 2	116 ± 2	79%	15%	94%
Cr	[µg/g]	86 ± 5	86 ± 5	116 ± 5	90%	13%	103%
Mn	[µg/g]	1505 ± 35	1218 ± 34	3015 ± 36	73%	20%	93%
Fe	[%]	1,95 ± 0,08	1,67 ± 0,08	3,62 ± 0,07	77%	18%	95%
Co	[µg/g]	23 ± 2	19 ± 2	53 ± 2	75%	23%	98%
Ni	[µg/g]	1449 ± 27	1210 ± 23	2832 ± 54	75%	19%	94%
Cu	[µg/g]	133 ± 3	105 ± 2	342 ± 4	71%	26%	97%
Zn	[µg/g]	485 ± 5	383 ± 5	1311 ± 6	71%	27%	98%
As	[µg/g]	88 ± 3	65 ± 3	283 ± 4	66%	32%	98%
Rb	[µg/g]	117 ± 3	102 ± 2	205 ± 4	78%	17%	95%
Sr	[µg/g]	77 ± 6	72 ± 6	85 ± 6	84%	11%	95%
Y	[µg/g]	20 ± 1	18 ± 1	23 ± 1	82%	12%	94%
Zr	[µg/g]	155 ± 12	161 ± 11	74 ± 15	93%	5%	98%
Mo	[µg/g]	0,8 ± 0,3	0,6 ± 0,3	1,3 ± 0,3	64%	15%	79%
Ba	[µg/g]	506 ± 30	448 ± 30	853 ± 34	80%	17%	97%
Pb	[µg/g]	633 ± 2	480 ± 2	2083 ± 4	68%	33%	101%

Man erkennt, dass nur wenige Elemente in der Grobfraktion angereichert sind; dabei handelt es sich im Wesentlichen um die Haupt- und Nebenelemente Na, Mg und Ca, aber auch Zr. Die Si- und Ti-Konzentrationen unterscheiden sich in beiden Fraktionen nicht signifikant voneinander, aber alle anderen Elemente, besonders Arsen und die Schwermetalle Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Blei sind in der Tonfraktion konzentriert.

Die Aufsummierung der berechneten Anteile jeder Fraktion am Gesamtgehalt ergibt für fast alle Elemente im Rahmen der Ergebnisunsicherheiten befriedigende Werte um 100%. Größere Abweichungen treten für den Phosphor und den Schwefel auf: Hier wurden nur 89% bzw. 61% wieder gefunden. Mittels Ionenchromatographie konnte gezeigt werden, dass die fehlen-

de Menge Schwefel durch das destillierte Wasser, das bei der Fraktionierung nach der Atterberg-Methode eingesetzt wurde, als Sulfat gelöst wurde; Phosphat konnte allerdings nicht nachgewiesen werden; wahrscheinlich liegt es im Wesentlichen in löslichen Huminstoffen gebunden vor: Das Vorhandensein von Humin- und Fulvosäuren in der Atterberg-Lösung konnte durch photometrische Messungen nachgewiesen werden (s. Kap. 6.5.2).

Nur etwa 80% des Mo wurden in der Ton- und Grobfraktion gefunden; hier sind allerdings die Messwerte nur sehr klein und die Ergebnisunsicherheiten relativ hoch, so dass dieses Ergebnis wenig aussagekräftig ist. Allerdings konnte Mo in der Atterberglösung nachgewiesen werden (29 ng/g, Nachweisgrenze 14 ng/g). Auch V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu und Zn waren in der Lösung messbar; die entsprechenden Mengen machen etwa 1% des Gesamtgehaltes an Vanadin im Rohboden, 2% des Mangans, 1% des Nickels und etwa 38% des Mo (s.o.) aus. Die prozentualen Werte für Cr, Fe, Cu und Zn sind vernachlässigbar.

Die sehr hohen Konzentrationen an Aluminium, Kalium und Eisen sowie fast allen Spurenelementen in der Tonfraktion sind leicht erklärbar: Die Tonfraktion ist nicht nur reich an Tonmineralen (die relativ hohe Gehalte an Aluminium, Kalium und Eisen enthalten), sondern auch an organischem Material und vermutlich auch an amorphen Eisenoxiden. Alle diese Phasen besitzen überdurchschnittliche Adsorptions- und/oder Komplexbildungseigenschaften für die Spurenelemente, bzw. enthalten diese eingebaut in ihre Struktur. Die Gehalte an weniger guten Adsorbenten wie Quarz, Feldspäte und Dolomit sind deutlich geringer als im Rohboden und vor allem im Grobboden.

7.1.3.2 Extraktion der Galvanik-Grob- und Tonfraktionen

Für GalvG wurden, wie für den Rohboden, Messreihen mit unterschiedlicher Zahl von Wiederholungsschritten durchgeführt; die Tonfraktion konnte wegen der geringen Materialmenge, die zur Verfügung stand, nur einer Extraktion (Doppelbestimmung), allerdings mit Wiederholungsschritten, unterzogen werden. Ein Vergleich mit den Ergebnissen bei einfacher BCR-Extraktion ist für GalvT also nicht möglich.

Die Extraktionsverläufe für die Wiederholung von E1 und E2 sind für die Grobfraktion in den Anhängen A.10, 6 – 10 bzw. A.11, 6 – 10 dargestellt. Diese Bilder gleichen denen des Galvanik-Rohbodens sehr. Zwar weichen die Absolutwerte der Konzentrationen und auch die Konzentrationsabnahmen in den einzelnen Extraktionsschritten voneinander ab, doch der Einfluss der Mehrfachextraktionen bleibt gleich, so dass man die Diskussion aus Abschnitt 7.1.1. qualitativ für die Grobfraktion übernehmen kann. Als Beispiel sind die Zink-Daten in den Abbildungen 7.18 und 7.19 für den Roh- und den Grob-Boden dargestellt.

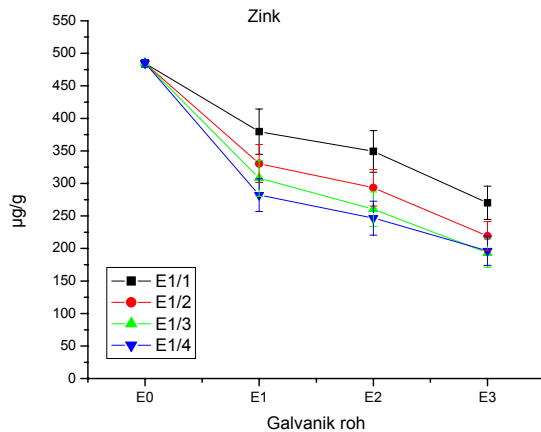


Abbildung 7.18 Veränderung des Zinkgehaltes der GalvR-Probe während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

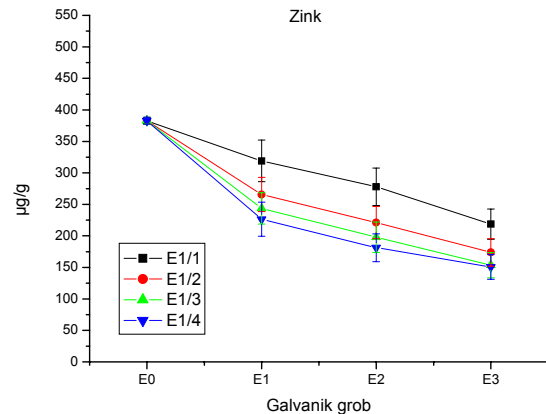


Abbildung 7.19 Veränderung des Zinkgehaltes der GalvG-Probe während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

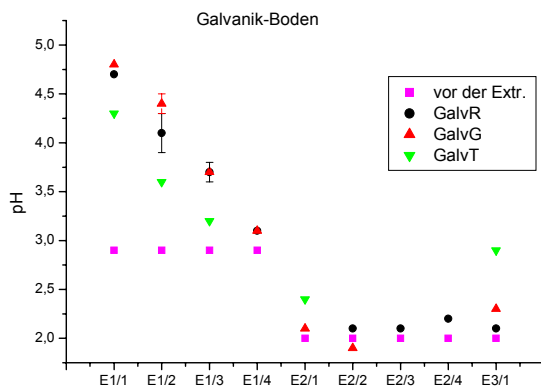


Abbildung 7.20 Veränderung des pH-Wertes während der GalvR, GalvG- und GalvT-Extraktionen.

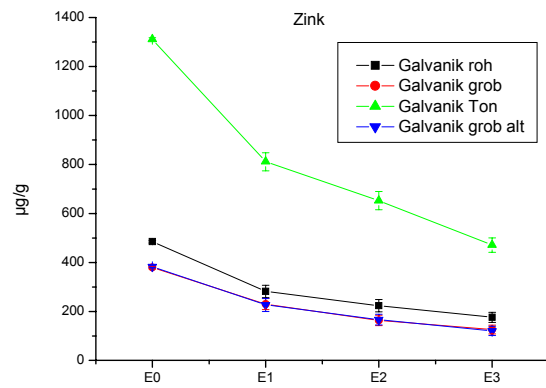


Abbildung 7.21 Vergleich der Extraktionsverläufe von GalvR, GalvG (E1/4E2/2E3) und GalvT (E1/3E2/1E3) für das Element Zn.

Auch die pH-Wert-Entwicklungen für die Extraktionen der Grob- und Tonfraktion ähneln denen für den Rohboden (Abbildung 7.20): Der Dolomitgehalt des Grobbodens (aus den in E1/4 extrahierbaren Ca-Werten berechnet) ist mit etwa 30% etwas höher als der des Rohbodens (27%). Dementsprechend steigen die Werte bei den beiden ersten Essigsäureextraktionen etwas stärker, bei E1/3 und E1/4 ist kein Unterschied mehr festzustellen. (Die pH-Werte für GalvG E1/4E2/3 konnten leider aufgrund einer defekten pH-Elektrode nicht gemessen werden.) Der Dolomitgehalt des Tons beträgt nach derselben Rechnung nur etwa 10%. Die pH-Wert-Steigerung scheint daher bei den ersten Essigsäureextraktionen sehr hoch auszufallen. Man darf dabei aber nicht vergessen, dass auch z.B. durch Protonierung von Huminstoffen und durch Ionenaustauschreaktionen ein Protonenverbrauch eintritt.

Der Oxidationsschritt bringt besonders in der Tonprobe größere Mengen einiger Elemente (z.B. S, Ni, Cu, Zn, Pb) in eine lösliche Form. Die Desorption bzw. Lösung dieser Bestandteile ist wohl der Grund für den hier beobachteten relativ großen pH-Wert-Anstieg in der Ammoniumacetatlösung.

Tabelle 7.7 Verteilung der Gesamtgehalte der GalvR-, GalvG (neu und alt) und GalvT-Proben auf die verschiedenen Fraktionen der BCR-Extraktion in % des jeweiligen Gesamtgehaltes. GalvR: E1/4E2/4E3/1, GalvG (neu): E1/4E2/2E3/1, GalvG (alt): E1/4E2/3E3/1, GalvT: E1/3E2/1E3/1. Die beiden Werte für Phosphor (GalvT) fehlen.

		<i>GalvR</i>	<i>GalvG (neu)</i>	<i>GalvG (alt)</i>	<i>GalvT</i>		<i>GalvR</i>	<i>GalvG (neu)</i>	<i>GalvG (alt)</i>	<i>GalvT</i>
<i>E1</i>	Mg	73%	81%	80%	44%	<i>Ni</i>	63%	60%	62%	54%
<i>E2</i>		0%	1%	3%	2%		22%	20%	21%	18%
<i>E3</i>		0%	1%	0%	0%		11%	14%	13%	21%
<i>Rest</i>		27%	18%	17%	54%		4%	6%	4%	8%
<i>E1</i>	S	51%	28%	24%	18%	<i>Cu</i>	20%	15%	15%	17%
<i>E2</i>		0%	7%	14%	2%		12%	21%	15%	11%
<i>E3</i>		49%	65%	62%	68%		27%	26%	35%	40%
<i>Rest</i>		0%	0%	1%	12%		41%	39%	36%	32%
<i>E1</i>	P	31%	34%	22%	6%	<i>Zn</i>	42%	39%	42%	38%
<i>E2</i>		28%	24%	40%	26%		17%	17%	17%	12%
<i>E3</i>		23%	5%	6%	-		8%	10%	11%	14%
<i>Rest</i>		18%	36%	32%	-		33%	33%	30%	36%
<i>E1</i>	Ca	95%	96%	96%	87%	<i>As</i>	23%	51%	22%	5%
<i>E2</i>		2%	2%	2%	4%		11%	12%	15%	14%
<i>E3</i>		0%	0%	0%	2%		0%	0%	3%	2%
<i>Rest</i>		2%	2%	2%	7%		66%	37%	60%	79%
<i>E1</i>	V				1%	<i>Sr</i>	48%	50%	52%	39%
<i>E2</i>					6%		0%	0%	2%	3%
<i>E3</i>					6%		0%	0%	2%	2%
<i>Rest</i>					87%		52%	50%	44%	56%
<i>E1</i>	Mn	76%	76%	76%	69%	<i>Y</i>	10%	0%	7%	0%
<i>E2</i>		4%	5%	4%	4%		0%	6%	9%	3%
<i>E3</i>		1%	1%	2%	5%		27%	25%	38%	48%
<i>Rest</i>		20%	18%	19%	21%		63%	69%	46%	49%
<i>E1</i>	Fe	0%	0%	0%	1%	<i>Ba</i>	43%	40%	43%	34%
<i>E2</i>		14%	17%	21%	17%		3%	9%	8%	20%
<i>E3</i>		7%	2%	5%	1%		0%	0%	1%	4%
<i>Rest</i>		80%	80%	74%	81%		54%	51%	49%	42%
<i>E1</i>	Co	40%	44%	43%	38%	<i>Pb</i>	5%	6%	6%	4%
<i>E2</i>		10%	9%	13%	6%		35%	39%	33%	13%
<i>E3</i>		0%	8%	11%	11%		13%	9%	16%	17%
<i>Rest</i>		51%	39%	33%	45%		47%	45%	45%	66%

Die aus den einzelnen Phasen extrahierbaren Anteile sind zusammen mit den Werten für GalvR in Tabelle 7.7 aufgelistet. Die Elemente, deren Konzentrationen sich nicht signifikant ändern (Na, Al, Si, K, Ti, Rb, Zr und Mo) sowie Cr, für das die Werte aufgrund hoher Schwankungen wenig aussagekräftig sind, werden nicht in der Tabelle aufgeführt. Da die Vanadinkonzentrationen in der Tonprobe deutlich höher sind als in GalvR und GalvG, sind die relativ geringfügigen Konzentrationsabnahmen nur in der Tonprobe signifikant.

Die Gegenüberstellungen der Extraktionsverläufe für die einzelnen Elemente sind im Anhang A.12, 1 – 5 aufgeführt; als Beispiel ist hier nochmals der Verlauf für Zn dargestellt (Abbildung 7.21). Aus diesen Graphiken und aus Tabelle 7.7 ist ersichtlich, dass zwar die pro Schritt extrahierbaren Absolutwerte deutlich voneinander abweichen können, die Tendenz aber gleich bleibt: Wird im Rohboden ein Element in einem bestimmten Schritt besonders stark oder besonders wenig freigesetzt, dann erfolgt dies auch in den beiden Unterfraktionen.

Wenn ein Element im Schritt E2 signifikant aus dem Rohboden gelöst wird, dann ist dies bei der Tonfraktion in noch deutlich stärkerem Maß der Fall, was die Vermutung, dass die Tonfraktion an amorphen Eisenoxiden angereichert ist, unterstützt. Besonders beim Eisen, Phosphor, Arsen und dem Barium ist dies gut zu erkennen. Offensichtlich ist ein kleiner Teil des Bariums in den Oxiden gebunden, auch wenn die Ergebnisse für GalvR nicht darauf hinweisen. Die Phosphor-Freisetzung aus GalvT ist, verglichen mit GalvR und GalvG, in Schritt E1 nur sehr mäßig, was eine relativ starke Bindung des in diesem Schritt freiwerdenden Phosphors an das Carbonat vermuten lässt.

Die Übereinstimmung der Phasenzuordnungen für die „neue“ und die „alte“ Grobfraktion ist gut. Nur bei Arsen treten größere Differenzen auf, die auf die unterschiedlichen Arsen-Anfangswerte zurückzuführen sind. Nach dem Essigsäureextraktionsschritt ist das in GalvG (neu) mehr vorhandene Arsen bereits entfernt, die weiteren Extraktionen verlaufen parallel (s. auch Abbildung 7.22).

Wie ein Vergleich der Restfraktionen in Tabelle 7.7 zeigt, sind bis auf Co, Cu, Y und Ba alle Elemente prozentual gesehen fester in der Tonfraktion gebunden als in den Grob- und Rohfraktionen. Schwefel, Calcium und Nickel sind aus allen Fraktionen fast vollständig extrahierbar ($\text{Rest} \leq 12\%$).

Wenn man die extrahierbaren Konzentrationen der einzelnen Phasen für jede Fraktion auf den Anteil, den diese Fraktion am Gesamtboden hat, umrechnet, dann müsste die Summe der Werte für die Grob- und die Rohfraktion dem Wert entsprechen, der aus dem Rohboden pro Phase extrahierbar ist, insofern nichts durch die Atterberg-Fraktionierung verloren gegangen ist. Dies trifft zu; für die extrahierbaren Spurenelemente (außer P) sind die entsprechenden Gegenüberstellungen in der Abbildung 7.22 dargestellt: Zusammengehörende Extraktionsmuster sind im Prinzip gleich; die Abweichung für Arsen wurde bereits im vorigen Abschnitt diskutiert. Bei den Elementen Ni, Mn und ganz besonders S kann im ersten Extraktionsschritt aus dem Rohboden mehr extrahiert werden als aus GalvG und GalvT; ansonsten verlaufen die Extraktionen nahezu gleich, so dass die gesamte extrahierbare Menge für diese Elemente bei GalvR größer ist. Die Gründe hierfür wurden bereits diskutiert: Die „fehlenden“ Gehalte der Einzelfraktionen wurden bei der Atterberg-Trennung aus dem Rohboden herausgelöst.

Der prozentuale Dolomitgehalt ist im Grobboden 3 mal so hoch wie in der Tonfraktion, der Anteil der Grobfraktion am gesamten Boden ist neunmal so hoch. Wenn ein Element in E1 also *ausschließlich* aus dem Dolomit extrahierbar wäre, so müsste der Beitrag, den die Grobfraktion dazu liefert, rund 30 mal so hoch sein wie der der Tonfraktion. Dies trifft nur für Ca und Mg zu; in Abbildung 7.22 kann man erkennen, dass der Anteil der Tonfraktion an der in E1 gelösten Menge für die Metalle deutlich höher als $1/30$ ist, d.h. dass ein mehr oder weniger großer Anteil als „austauschbare“ Kationen vorliegt. Relativ unwesentlich ist der Anteil der Tonfraktion für das Strontium, was die in Kap. 7.1.1.4 genannte Vermutung, dass ein großer Teil des Sr im Carbonat gebunden ist, untermauert.

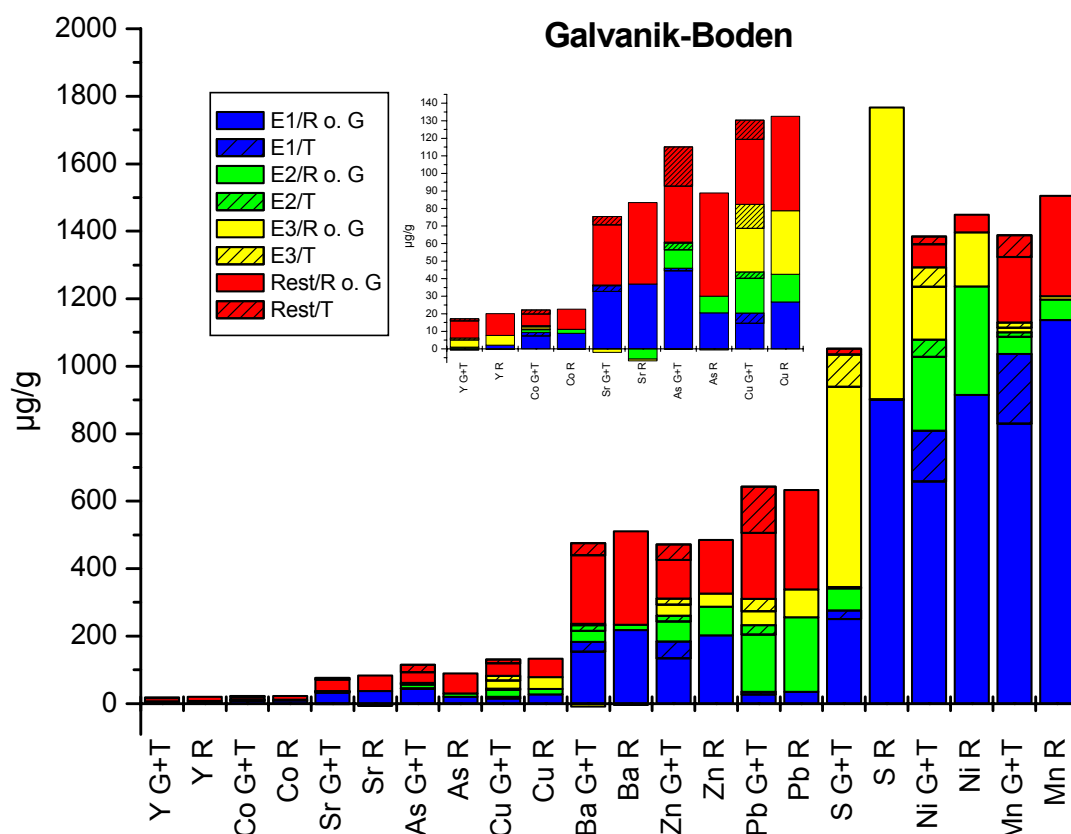


Abbildung 7.22 Vergleich der Spurenelementgehalte in den einzelnen Phasen für den Gesamtboden R (jeweils rechte Säule) und für die Summen aus Grob- und Tonfraktion (G+T), entsprechend ihrer Anteile im Boden gewichtet (jeweils linke Säule; unschraffiert = GalvG (neu), schraffiert = GalvT).

Anhand der Glühverluste kann man ganz grob abschätzen, dass die Tonfraktion etwa 20% des Gesamtgehaltes an organischer Substanz beisteuert. Entsprechend sind die Anteile der Tonfraktion in E3 hoch, außer für Schwefel. Offensichtlich bewirkt die Korngrößentrennung auch eine Fraktionierung der unterschiedlichen organischen Stoffe im Boden.

Die Ergebnisse, die man aus der Zusammenführung von Grob- und Tonfraktion enthält, entsprechen also denen für den Rohboden, obwohl GalvG und GalvT sich deutlich durch die prozentualen Zusammensetzungen ihrer Phasen unterscheiden. Um dies zu erreichen, ist die u.U. mehrfache Wiederholung der Extraktionsschritte notwendig. In dieser Probe musste die Extraktion mit Essigsäure bei GalvR und GalvG vierfach durchgeführt werden, für GalvT nur dreifach; die „normale“ Oxidation mit Wasserstoffperoxid reichte bei der besonders huminstoffreichen Tonprobe nicht aus; erst bei Zugabe von 50 mL zusätzlichem H_2O_2 (also 150 mL statt 100 mL) verlief die Reaktion relativ ruhig. Eine Wiederholung des Reduktionsschrittes hat (außer für Blei) nur relativ wenig Einfluss auf die insgesamt in diesem Schritt extrahierbaren Gehalte.

Zusammenfassend kann man folgende Zuordnung der Elemente nach ihrer Extrahierbarkeit treffen: Ca, Mg, Mn, Sr und Ba sind im Wesentlichen in E1 extrahierbar, Fe in E2, Pb in E2 und E3, Cu und S in E1 und E3, As in E1 und E2, Y nur in E3, P, Ni, Co und Zn in allen Extraktionsschritten. Die restlichen Elemente sind im Wesentlichen nicht mobilisierbar.

7.2 Der Ziegelei-Boden

Der Ziegeleiboden hat ganz andere Eigenschaften als der Galvanikboden: Zwar besteht er auch zu einem großen Teil aus schluffigem Material, aber sein Gehalt an organischer Substanz ist mit etwa 1,5% (Glühverlust) deutlich geringer; der Gehalt an löslichen Huminstoffen ist sehr klein (Kap. 6.5.2); der Boden ist nicht mit anorganischen Schadstoffen kontaminiert; Carbonate wie Dolomit oder Calcit oder andere Minerale, die relativ leicht säurelöslich sind, konnten diffraktometrisch nicht nachgewiesen werden. Mit einem starken pH-Wert-Anstieg während der einzelnen Extraktionsschritte der sequentiellen Extraktion ist also nicht zu rechnen. Die Messungen bestätigen dies (Abbildung 7.23).

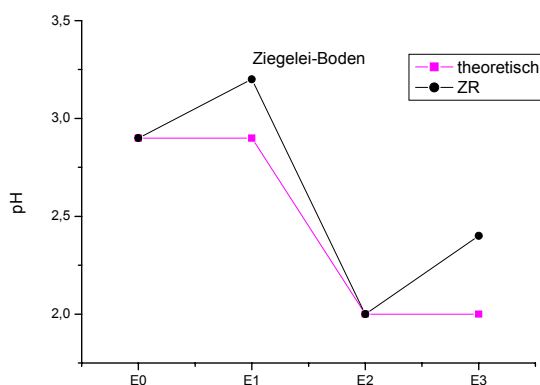


Abbildung 7.23 Veränderung des pH-Wertes während der ZR-Extraktion.

7.2.1 Bilanzierung der Elementgehalte von Rohboden, Grob- und Tonfraktion

Die Elementgehalte des Ziegeleibodens sowie die der Ton- und Grobfraktion sind in Tabelle 7.8 aufgelistet. Außerdem ist hier angegeben, wie die Elemente auf die beiden Fraktionen verteilt sind. Der Anteil der Tonfraktion am Gesamtboden liegt bei knapp 9%.

Hauptminerale im Ziegeleiboden sind Quarz und Feldspäte. Da diese in der Regel direkt aus dem Ausgangsgestein des Bodens stammen und zudem mechanisch sehr widerstandsfähig sind, liegen sie meist als relativ große Partikel im Boden vor und sollten daher in der Grobfraktion angereichert sein. Dem entspricht der hohe Gehalt von Si und Na in ZG (Tabelle 7.8).

Tabelle 7.8 Elementgehalte von ZR, ZG und ZT sowie die Verteilung der Elemente auf die Ton- und Grobfraktionen in % des Gesamtgehaltes von ZR; u. NwG = unter der Nachweisgrenze.

	<i>Elementgehalte</i>			<i>Verteilung</i>		
	<i>ZR</i>	<i>ZG</i>	<i>ZT</i>	<i>ZG</i>	<i>ZT</i>	<i>Summe</i>
Na [%]	0,67 ± 0,19	0,73 ± 0,19	0,34 ± 0,21	100%	4%	104%
Mg [%]	0,69 ± 0,16	0,62 ± 0,16	1,09 ± 0,17	81%	13%	94%
Al [%]	5,43 ± 1,02	5,01 ± 1,04	9,03 ± 0,98	84%	14%	98%
Si [%]	34,78 ± 4,27	35,34 ± 4,37	24,02 ± 4,21	93%	6%	99%
P [µg/g]	588 ± 81	491 ± 81	1199 ± 85	76%	18%	94%
S [µg/g]	u. NwG	u. NwG	u. NwG			
K [%]	1,76 ± 0,06	1,77 ± 0,06	2,51 ± 0,07	92%	12%	104%
Ca [%]	0,44 ± 0,10	0,42 ± 0,09	0,75 ± 0,1	88%	14%	102%
Ti [%]	0,40 ± 0,03	0,40 ± 0,03	0,61 ± 0,03	91%	13%	104%
V [µg/g]	58 ± 2	53 ± 2	181 ± 2	84%	27%	111%
Cr [µg/g]	87 ± 5	82 ± 5	142 ± 5	87%	14%	101%
Mn [µg/g]	483 ± 35	432 ± 34	1810 ± 35	82%	32%	114%
Fe [%]	2,00 ± 0,08	1,75 ± 0,08	7,78 ± 0,09	80%	33%	113%
Co [µg/g]	9 ± 2	7 ± 2	28 ± 2	78%	28%	106%
Ni [µg/g]	24 ± 3	22 ± 3	81 ± 3	85%	30%	115%
Cu [µg/g]	10 ± 2	9 ± 2	54 ± 2	77%	44%	121%
Zn [µg/g]	44 ± 5	40 ± 5	168 ± 6	83%	33%	116%
As [µg/g]	u. NwG	u. NwG	31 ± 3			
Rb [µg/g]	72 ± 2	70 ± 2	169 ± 3	89%	20%	109%
Sr [µg/g]	81 ± 6	81 ± 6	81 ± 6	91%	9%	100%
Y [µg/g]	31 ± 1	29 ± 1	63 ± 3	85%	17%	102%
Zr [µg/g]	579 ± 18	550 ± 16	178 ± 12	87%	3%	90%
Mo [µg/g]	0,8 ± 0,3	0,7 ± 0,3	2,1 ± 0,3	77%	22%	99%
Ba [µg/g]	367 ± 31	371 ± 30	503 ± 31	92%	12%	104%
Pb [µg/g]	16 ± 2	15 ± 2	49 ± 2	83%	25%	108%

Da die Tonminerale sehr viel Al und oft auch K enthalten, überwiegt der Anteil dieser Elemente in ZT. Auch alle anderen Elemente bis auf Zr und Sr sind in der Tonfraktion konzentriert, vor allem Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn, von denen um die 30%, beim Cu mehr als 40% des Gesamtgehaltes aus der Tonfraktion stammen. Diese Anreicherung wird, wie beim Galvanik-Boden, durch besonders hohe Anteile an Tonmineralen, organischem Material (vierfacher Glühverlust von ZT gegenüber ZR!) sowie an Fe- und Manganoxiden (s.u.) in der Tonfraktion hervorgerufen.

Wie auch im Galvanik-Boden ist Zr stark in der Grobfraktion konzentriert. (Nur 3% des gesamten Zirkons sind in der Tonfraktion enthalten.) Zr kommt als Verunreinigung von TiO₂ vor, vor allem aber im Mineral Zirkon, einem nicht pedogenen Mineral. Die Wiederfindungsrate ist mit 90% recht niedrig; aufgrund der hohen Dichte des Zirkons (4,6 – 4,7 g/cm³, Milnes und Fitzpatrick, 1989) ist eine weitere Konzentrierung der Grobfraktion auf den Rückstand, der nach dem Entleeren im Atterberg-Zylinder bleibt, wahrscheinlich. Der Sr-Gehalt ist in allen drei Proben gleich.

Die Summe der berechneten Anteile jeder Fraktion am Gesamtgehalt ergeben für fast alle Elemente im Rahmen der Ergebnisunsicherheiten akzeptable Werte um 100%. Da die meisten

Summen aber *größer* als 100% sind, ist es wahrscheinlich, dass der tatsächliche Anteil der Grobfraction geringfügig höher ist als er hier bestimmt wurde. Mehr als 10% „zu hoch“ sind die Summenwerte von V, Mn, Fe, Ni, Cu und Zn, also bis auf das Eisen Elemente, die in relativ geringer Konzentration im Roh- und Grobboden vorkommen, deren prozentualen Ergebnisunsicherheiten also hoch sind.

Nur 94% des Phosphors konnten in ZT und ZG wiedergefunden werden. Die Ergebnisse der S4-Elution zeigen, dass ein Teil des Phosphors durch die Elution mit destilliertem Wasser gelöst wird. Die Atterberg-Trennung stellt eine ähnliche Elution, aber mit einem geringeren L/S-Verhältnis dar.

Die ICP-AES-Messwerte für die Atterberg-Lösung sind für Mn, Ni, Zn, Mo und Pb unterhalb der Nachweisgrenzen, die Werte für Cr und Cu liegen nahe daran; auch die für Fe und V gemessenen Werte entsprechen nur 1,6 bzw. 0,1% des Gesamtgehaltes an diesen Elementen in ZR: Außer Phosphor geht bei der Fraktionierung so gut wie nichts in Lösung.

7.2.2 Extraktionen der Ziegelei-Proben

Wiederholungen des ersten BCR-Extraktionsschritts waren aufgrund des geringen pH-Anstiegs nicht notwendig. Auch der Oxidationsschritt lief für alle drei Proben (ZR, ZG und ZT) aufgrund des geringen Gehaltes an organischem Material so ruhig ab, dass eigentlich die Zugabe von nur 50 mL Wasserstoffperoxid ausgereicht hätte; die Extraktion wurde aber dennoch gemäß dem BCR-Schema mit 100 mL H₂O₂ durchgeführt.

Die Abbildungen in Anhang A.12, 6–10 stellen die Extraktionsergebnisse für ZR, ZG und ZT dar. Auch hier entsprechen die prinzipiellen Extraktionsverläufe der drei Proben einander; die Graphen für ZR und ZG sind fast gleich. Bei Elementen, die in der Tonfraktion angereichert sind, entsprechen starke Schwankungen für ZT kleinen Änderungen in ZR und ZG (wenn in ZG überhaupt Schwankungen beobachtet werden können). Bei manchen Elementen, z.B. Ca und V, befinden sich diese Änderungen nur für ZT außerhalb der durch die Ergebnisunsicherheiten vorgegebenen Bereiche.

Die Konzentrationen der Elemente Na, Mg, Al, Si, K, Ti, Cr, Cu, Zn, As, Rb, Sr und Mo ändern sich weder für den unveränderten Boden ZR noch für die Grob- oder Tonfraktion (ZG oder ZT) signifikant. Dementsprechend sind nur wenige Elemente aus dem Ziegelei-Boden durch die BCR-Extraktionen mobilisierbar: Phosphor, Calcium, Vanadin, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Yttrium, Barium und Blei.

7.2.2.1 Eisen, Mangan und Kobalt

Eisen macht etwa 2% des Ziegelei-Bodens aus, wovon nur 8% insgesamt mobilisiert werden können. Diese Mobilisierung erfolgt fast ausschließlich im Reduktionsschritt E2. In Abbildung 7.24 sind entsprechende Abnahmen der Eisengehalte zwar erkennbar, diese sind aber so gering, dass sie noch innerhalb des durch die Ergebnisunsicherheiten vorgegebenen Bereiches liegen; die ICP-AES-Messwerte für Eisen (Tabelle 7.9) zeigen jedoch, dass die in den Abbildungen erkennbaren Tendenzen nicht auf Messwertschwankungen beruhen, sondern auf einer

tatsächlichen Lösung von Eisen vor allem in Schritt E2. Diese ist für ZT fast doppelt so hoch wie für ZR, doch die prozentuale Mobilisierbarkeit ist mit nur 3% des Gesamtgehaltes von ZT deutlich geringer als die für den Gesamtboden.

Tabelle 7.9 Eisen- ICP-AES-Messwerte in $\mu\text{g/g}$ Lösung für die Ziegelei-Proben.

	ZR	ZG	ZT
E1	0,04	0,04	0,02
E2	35,17	23,34	64,93
E3	3,08	4,50	0,92

Tabelle 7.10 Aus ZR extrahierbare Mengen Mn, Fe und Co, bezogen auf den Gesamtgehalt

	E1	E2	E3	Rest
Mn	8%	57%	4%	31%
Fe	0%	7%	1%	92%
Co	0%	44%	0%	56%

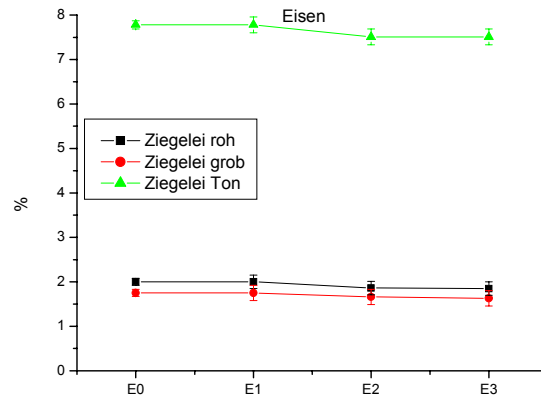


Abbildung 7.24 Extraktionsverläufe der Proben ZR, ZG und ZT für das Element Eisen.

Ein relativ kleiner Teil des Eisens liegt in der Probe also in Form von *reduzierbaren* Fe- und/oder Mn-Oxiden vor.

Etwa 1% des Eisens ist im Schritt E3 extrahierbar (Tabelle 7.10). Interessanterweise kann in diesem Schritt, der vor allem die organische Substanz angreifen soll, aus der Tonfraktion nur 1/3 der Eisenmenge wie für ZR gelöst werden, obwohl ZT etwa die vierfache Menge an organischem Material enthält (Tabelle 7.9). Vielleicht tritt auch hier, wie schon für die Galvanik-Probe vermutet, mit der Korngrößenfraktionierung eine Fraktionierung in unterschiedliche organische Substanzen mit unterschiedlichen Adsorptions- und Komplexbildungseigenschaften auf.

Der größte Teil des Eisens ist im „Rest“ fest gebunden. Diffraktometrisch wurden Fe-reiche Chlorite gefunden, sowie *Hämatit*. Der Nachweis des letzteren ist zwar relativ unsicher, doch die charakteristische rote Farbe des Bodens sowie der hohe Eisenanteil im unlöslichen Rest lassen auf das Vorhandensein von *kristallinen* Eisenoxiden schließen.

Auch Mangan und Kobalt werden im Wesentlichen im Reduktionsschritt (E2) mobilisiert (Abbildungen 7.25 und 7.26): Offensichtlich werden hier (amorphe) (Fe-) Mn-Oxide gelöst; größenordnungsmäßig sind die Mengen, die in E2 an Mangan in Lösung gehen, mit den gleichzeitig freigesetzten Eisenmengen vergleichbar (Mn:Fe etwa 1:2 in ZT, 1:4 in ZR). Knapp 60% des Mn im Boden (ZR) sind offensichtlich diesen Oxiden zuzuordnen, 35% davon stammen aus der Tonfraktion: Die Tonfraktion ist also an Manganoxiden angereichert, was ihre Extraktionseigenschaften stark beeinflusst. Elemente, die aus dem Ziegeleiboden durch Reduktion gelöst werden, werden aus der Tonfraktion in sehr viel stärkerem Maße freigesetzt. Ein kleiner Teil des Mangans ist offensichtlich auch an das organische Material gebunden; hier wird aus der Organik-reicheren Tonfraktion deutlich mehr gelöst.

Die Mangan-Oxide sind für ihre oft sehr hohen Co-Gehalte bekannt (Kapitel 3.1.3). Dies erklärt leicht die zu Mn parallele Freisetzung von Kobalt im zweiten Extraktionsschritt (Abbildung 7.26). Kobalt wird nahezu ausschließlich im Schritt E2 mobilisiert.

Die prozentualen Zuordnungen der Elemente zu den Extraktionsschritten sind in Tabelle 7.10 (s.o.) aufgeführt.

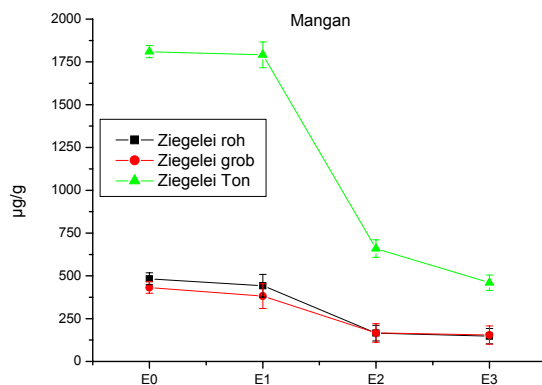


Abbildung 7.25 Extraktionsverläufe der Proben ZR, ZG und ZT für das Element Mangan.

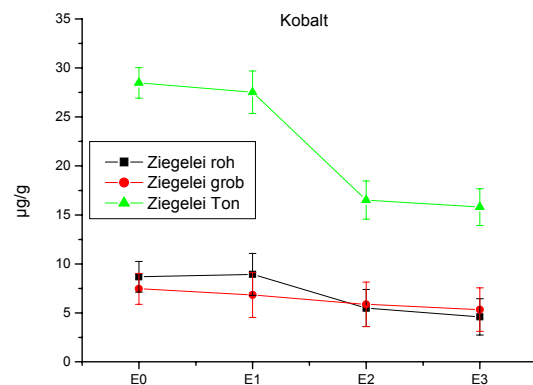


Abbildung 7.26 Extraktionsverläufe der Proben ZR, ZG und ZT für das Element Kobalt.

7.2.2.2 Yttrium, Barium und Blei

Stellvertretend für diese drei Elemente ist in Abbildung 7.27 der Verlauf der Extraktion von Blei dargestellt. Die Gehalte sind in ZR und ZG relativ niedrig und ändern sich während der Extraktionen nur wenig, so dass die prozentual pro Schritt extrahierbaren Mengen (Tabelle 7.11) nur ganz grobe Anhaltspunkte darstellen und nicht überinterpretiert werden sollten. Die Extraktionswerte für die Tonfraktion sind, da diese Elemente hier stark angereichert sind, aussagekräftiger.

Kleine Mengen Yttrium werden in allen Extraktionsschritten freigesetzt; aus der Tonfraktion erfolgt die Mobilisierung jedoch fast ausschließlich aus E2 und vor allem E3.

Rein rechnerisch werden im ersten Schritt mit Essigsäure bereits 14% des Bariums extrahiert; dieser relativ hohe Anteil liegt aber noch im Bereich der Ergebnisunsicherheit und wird weder durch die Extraktion von ZG oder ZT bestätigt, so dass die wirklich in diesem Schritt lösliche Ba-Menge sicherlich niedriger anzusetzen ist. Die Extraktion der Tonfraktion zeigt, dass hier das Ba zum größten Teil aus den Oxiden mobilisiert werden kann, zu einem kleineren Teil aus der organischen Phase, was die Extraktionsergebnisse von ZR ebenfalls nicht widerspiegeln.

Tabelle 7.11 Aus ZR extrahierbare Mengen Y, Ba und Pb, bezogen auf den Gesamtgehalt

	<i>E1</i>	<i>E2</i>	<i>E3</i>	<i>Rest</i>
<i>Y</i>	15%	20%	7%	58%
<i>Ba</i>	14%	7%	0%	79%
<i>Pb</i>	0%	30%	3%	67%

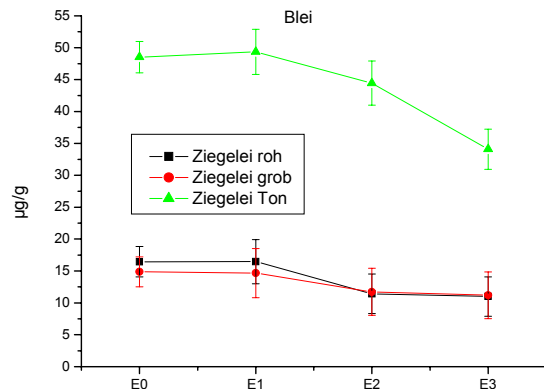


Abbildung 7.27 Extraktionsverläufe der Proben ZR, ZG und ZT für das Element Blei.

Ähnlich verhält es sich beim Blei: Aus dem Verlauf von ZR kann man schließen, dass Blei ausschließlich aus der Oxid-Phase gelöst wird. Die Kurve für ZT zeigt jedoch, dass auch etwas aus der organischen Phase mobilisierbar ist.

7.2.2.3 Calcium, Vanadin, Nickel und Schwefel

Bei diesen Elementen sind signifikante Änderungen *nur* für die Tonprobe festzustellen.

Die Ca-Konzentration der Tonfraktion nimmt im ersten Extraktionsschritt stark ab. Auch in E2 kann noch ein Teil mobilisiert werden. Diese Änderungen sind auch für ZR bzw. ZG erkennbar, aber nicht signifikant.

Die Vanadin- und Nickelkonzentrationen der Probe ändern sich durch die Extraktion so gut wie nicht; geringe Mengen können in E2 und E3 aus der Tonfraktion mobilisiert werden.

Schwefel ist im Roh- und Grob-Boden nicht nachweisbar; von den geringen in der Tonfraktion enthaltenen Mengen ist nur im Oxidationsschritt etwas in Lösung zu bringen.

7.2.2.4 Phosphor

Während hier in den beiden ersten Schritten nichts aus der Tonfraktion extrahierbar ist, sinken die Phosphorwerte des Gesamtbodens und der Grobfraktion. Die Daten für den letzten Extraktionsschritt konnten aus den bereits genannten Gründen nicht zur Auswertung herangezogen werden.

7.2.2.5 Zusammenstellung der Phasenverteilungen

In Tabelle 7.12 sind für den Gesamtboden sowie die beiden Fraktionen ZG und ZR die rein rechnerisch aus den RFA-Werten ermittelten Verteilungen der *mobilisierbaren* Elemente auf die einzelnen Extraktionsschritte aufgeführt. Die Werte für ZR und ZG sollten aber aus den oben genannten Gründen nicht überbewertet werden.

Tabelle 7.12 Verteilung der Gesamtgehalte der ZR-, ZG und ZT-Proben auf die verschiedenen Fraktionen der BCR-Extraktion in % des jeweiligen Gesamtgehaltes. Die E3- und daher auch die Restwerte für Phosphor fehlen.

		<i>ZR</i>	<i>ZG</i>	<i>ZT</i>		<i>ZR</i>	<i>ZG</i>	<i>ZT</i>
<i>E1</i>	<i>P</i>	32%	12%	0%	<i>Co</i>	0%	8%	3%
<i>E2</i>		21%	30%	1%		37%	13%	39%
<i>E3</i>						10%	7%	3%
<i>Rest</i>						53%	72%	55%
<i>E1</i>	<i>Ca</i>	36%	27%	58%	<i>Ni</i>	0%	0%	2%
<i>E2</i>		7%	1%	21%		7%	5%	4%
<i>E3</i>		2%	3%	4%		8%	7%	8%
<i>Rest</i>		55%	70%	17%		86%	88%	86%
<i>E1</i>	<i>V</i>	2%	0%	1%	<i>Y</i>	15%	4%	2%
<i>E2</i>		9%	4%	5%		20%	13%	19%
<i>E3</i>		3%	7%	6%		7%	6%	43%
<i>Rest</i>		87%	89%	89%		58%	77%	35%
<i>E1</i>	<i>Mn</i>	8%	12%	1%	<i>Ba</i>	14%	7%	4%
<i>E2</i>		57%	50%	63%		7%	2%	17%
<i>E3</i>		4%	3%	11%		0%	1%	8%
<i>Rest</i>		31%	36%	25%		79%	90%	70%
<i>E1</i>	<i>Fe</i>	0%	0%	0%	<i>Pb</i>	0%	1%	0%
<i>E2</i>		7%	5%	3%		30%	20%	9%
<i>E3</i>		1%	1%	0%		3%	4%	21%
<i>Rest</i>		92%	93%	97%		67%	75%	70%

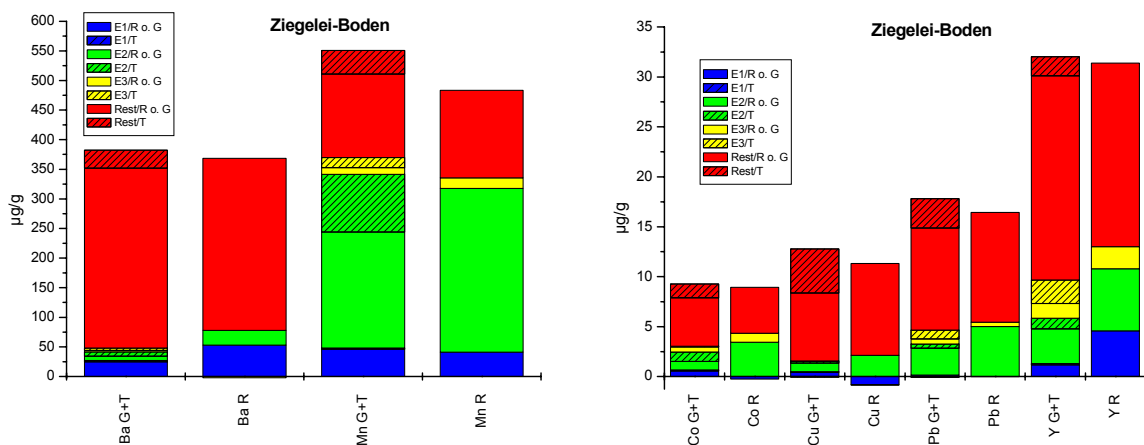


Abbildung 7.28a (links) und b (rechts) Vergleich der Gehalte der mobilisierbaren Spurenelemente in den einzelnen Phasen für den Gesamtboden (R; jeweils rechte Säule) und für die Summen aus Grob- und Tonfraktion (G+T), entsprechend ihrer Anteile im Boden gewichtet (jeweils linke Säule; unschraffiert = ZG, schraffiert = ZT).

Die Abbildungen 7.28a und b stellen die Verteilungen einiger der relativ gut extrahierbaren Elemente graphisch dar. Die Extraktionsmuster für den Rohboden und die aus den Einzelphasen zusammengesetzte Extraktion sind auch hier – wie beim Galvanikboden – im Prinzip

gleich. Außer Mn sind alle (auch die nicht hier dargestellten) Elemente mit mehr als 50% an den Rest gebunden.

7.2.2.6 Zusammenfassung

Der Ziegelei-Boden enthält nur sehr geringe Mengen an Schadstoffen, von denen fast nichts mobilisierbar ist. Das Wenige, was in Lösung gebracht werden kann, stammt zum größten Teil aus amorphen Fe- und Mn-Oxiden; die Austauschbare/Carbonat-Phase sowie die organischen Materialien spielen eine nur untergeordnete Rolle hinsichtlich der Schwermetallbindung.

Dieses Verhalten stimmt gut mit dem, was man anhand der mineralischen Zusammensetzung und des Gehaltes an organischem Material erwarten kann, überein. Die geringen anorganischen Schadstoffgehalte des Ziegelei-Bodens in Verbindung mit ihrer schlechten Mobilisierbarkeit bestätigen, dass es sich um einen *nicht* anthropogen kontaminierten Boden handelt.

Die Anwendung des einfachen BCR-Schemas ist für diesen Boden kein Problem, da er weder viel Carbonate, amorphe Oxide oder große Mengen an organischer Substanz enthält.

7.3 Der Julia Creek-Ölschiefer

Die Julia Creek-Probe unterscheidet sich vor allem durch ihre sehr hohen Anteile an Sulfiden (vor allem Pyrit) und in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslichem organischen Material (Kerogen) von den beiden Böden. Trotz des hohen Sulfidgehaltes wurde die BCR-Extraktion nicht unter Luftabschluss durchgeführt: Wenn dies auch in der BCR-Vorschrift nicht explizit angegeben ist, so ist es doch üblich, die ersten Extraktionsschritte von sequentiellen Extraktionen von anoxischen Sedimenten unter Schutzgas durchzuführen. Diese Vorsichtsmaßnahmen sind hier nicht nötig, denn einerseits soll das Sedimentgestein *nicht* auf die Mobilisierbarkeit *unter den Ablagerungsbedingungen* untersucht werden (was auch gar nicht möglich wäre), andererseits wurden die Proben schon vor Jahren gemahlen und ohne besondere Vorkehrungen, die eine Oxidation verhindern sollen, bis zu den hier durchgeführten Untersuchungen aufbewahrt. Bei dem vorliegenden organischen Material handelt es sich um refraktäre fossile Substanzen mit deutlich höherer Stabilität gegenüber Luftsauerstoff als bei den rezenten organischen Stoffen in Böden.

Die Elementgehalte aus Literaturdaten und die hier gemessenen Werte wurden bereits in Tabelle 4.1 (S. 32) aufgeführt. Patterson et al. (1986a) geben die Minimal- und Maximalwerte von 37 Bohrkernen jeweils in verschiedenen Tiefen an (Spalte C). Fast alle RFA-Messwerte für die Probe JC liegen innerhalb der von Patterson et al. angegebenen Bereiche (dies gilt auch für Mg, wenn die Ergebnisunsicherheit von 0,16% einbezogen wird). Der Phosphorgehalt von JC ist niedriger, der Arsengehalt wesentlich höher als angegeben.

Furchtbar (1996) und Hirner et al. (1990) untersuchten das gleiche Material, das auch hier benutzt wurde (Spalten D und E der Tabelle 4.1). Die Messwerte für JC zeigen entsprechend gute Übereinstimmung mit mindestens einem der beiden Werte oder liegen zwischen beiden (Zn); lediglich der Arsenwert ist 3- bis 4fach größer.

7.3.1 Der vorextrahierte Julia Creek-Ölschiefer (JCv)

Da es sich hier nicht um den unveränderten Ölschiefer handelt, sind Vergleiche mit Literaturwerten problematisch. Die Massenanteile der bereits aus dem Material extrahierten organischen Phasen sind mit 1,49% nur gering, und die auf die Gesamtprobe bezogenen Gehalte dieser Phasen mit wenigen Ausnahmen vernachlässigbar. Wie in Kapitel 7.3.2 gezeigt wird, wurden aber auch anorganische Anteile mitextrahiert, so dass der Masseverlust durch die Extraktion des Bitumens und der Humin- und Fulvosäuren deutlich höher als nur etwa 1,5% ist. Trotzdem werden im Folgenden Vergleiche der extrahierbaren Gehalte mit den entsprechenden Literaturdaten, die auf anderen Extraktionssequenzen beruhen (s. Kapitel 4.2), durchgeführt. Diese Daten sind, sofern nicht anders angegeben, der Veröffentlichung von Hirner und Xu (1991) entnommen, die eigene Messungen mit denen von Dale und Fardy (1983), Dale et al. (1984a, b) sowie Patterson et al. (1986a) und Riley (1983) verglichen.

Wenn im folgenden Text von einer „normalen“ BCR-Extraktion die Rede ist, so ist damit die Sequenz E1/E2/E3/2 gemeint, bei der der letzte Extraktionsschritt für alle Proben mehrfach wiederholt werden musste (s. Kap. 5.3.2). Eigentlich wird Kerogen durch einfache Oxidation mit Wasserstoffperoxid nicht merklich angegriffen (Patterson et al., 1986a). Dale und Fardy (1983) benutzten eine Extraktion mit Ascorbinsäure und H_2O_2 zur Zerstörung der Sulfide, bei der das Kerogen im Rückstand verbleiben soll. Im E3-Schritt des BCR-Schemas war es aber nicht möglich, eine vollständige selektive Zerstörung des Pyrits zu erreichen, ohne auch das Kerogen anzugreifen.

Die Abbildungen zu den Extraktionsverläufen sind in den Anhängen A.9, 5 – 6 sowie A.10 und A.11, jeweils 11 – 14, dargestellt.

7.3.1.1 Calcit und das Element Calcium

Der vorextrahierte Ölschiefer enthält ca. 38% Calcit (berechnet aus der in E1 extrahierbaren Ca-Menge); man kann also damit rechnen, dass die Carbonatauflösung nach einmaliger Essigsäureextraktion nicht abgeschlossen ist, wie dies auch für die Galvanikprobe der Fall war. Die Extraktionsergebnisse (Ca-Konzentrationen Abbildung 7.29, Calcitintegrale 7.30, pH-Werte 7.31) bestätigen dies.

Nach einmaliger Essigsäureextraktion sind noch etwa 40% des Calcits (berechnet aus den Ca-Werten; berechnet aus den ungenaueren Integralen sind es knapp 50%) übrig, die dann im Verlauf der Schritte E2 und E3 gelöst werden. Der pH-Wert steigt in E1 und E2 stark an (auf 6 bzw. 5,4), in E3 – anders als beim Galvanikboden (Abbildung 7.4) – nicht, da die Oxidation mit Wasserstoffperoxid (saure Lösung) wesentlich häufiger als beim Galvanikboden durchgeführt wurde.

Nach zweimaliger Extraktion mit Essigsäure sind Calcium und Calcit fast vollständig gelöst. Dennoch wurde die Extraktion vierfach durchgeführt, denn erst bei der vierten Extraktion verändert sich der pH-Wert nur noch geringfügig. Fast 100% des Calciums können bereits im ersten Extraktionsschritt (E1) aus dem Ölschiefer entfernt werden.

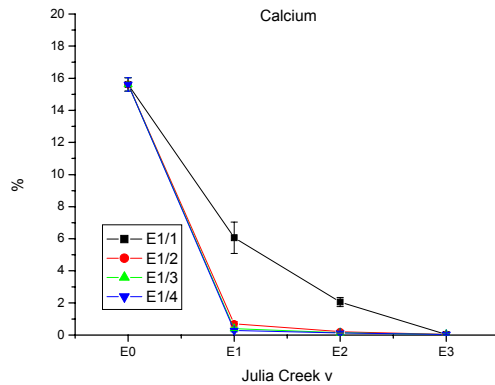
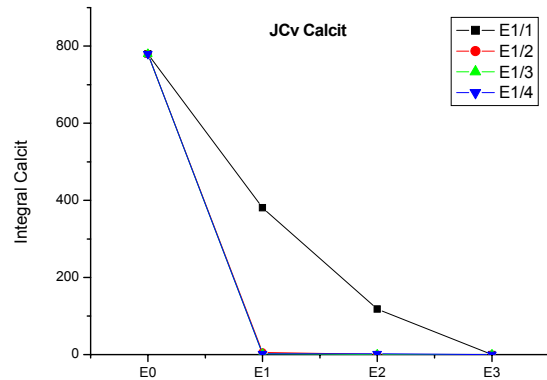


Abbildung 7.29 Veränderung des Calciumgehaltes der JCv-Probe während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.



Abbildungen 7.30 Veränderung des Calcitgehaltes der JCv-Probe während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

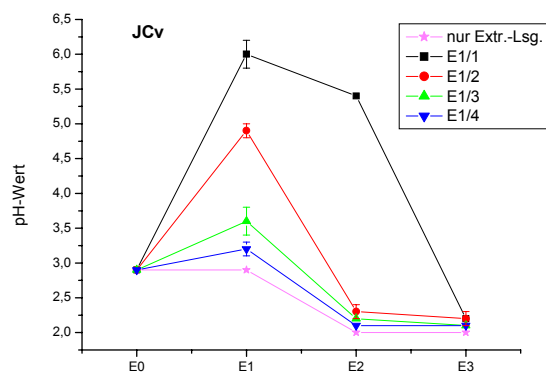
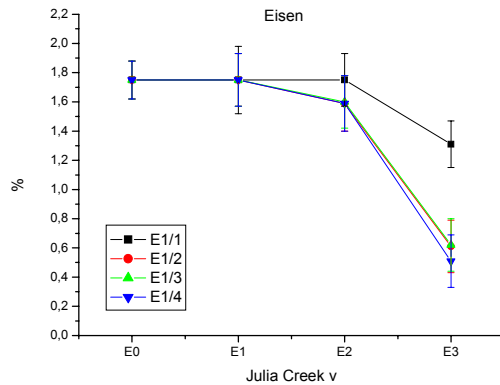


Abbildung 7.31 Veränderungen des pH-Wertes der Extrakte während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4. Die violette Linie stellt die pH-Werte des reinen Extraktionsmittels dar.

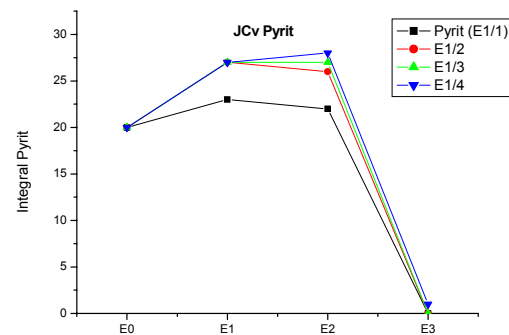
Aufgrund des höheren Carbonatgehaltes (38% Calcit in JCv, 27% Dolomit in GalvR) steigt der pH-Wert der JCv-Probe stärker an. Man würde zunächst damit rechnen, dass bei der JCv-Probe mehr Wiederholungen nötig sind, um das gesamte Carbonat zu lösen. Dies ist nicht der Fall, denn der Calcit geht deutlich leichter in Lösung als der Dolomit.

7.3.1.2 Pyrit und die Elemente Eisen und Schwefel

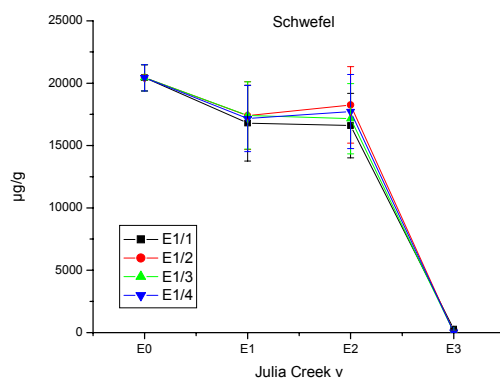
Wie man an den Abbildungen 7.32 bis 7.34 erkennt, hat die mehrfache Extraktion mit Essigsäure nur auf die Mobilisierbarkeit von Eisen Einfluss; die Schwefelfreisetzung sowie die Zerstörung des Pyrits sind für alle Extraktionen nahezu gleich. (Die Pyritintegrale sind nur sehr klein und werden zusätzlich durch hohe Calcitgehalte beeinflusst, so dass die Unterschiede in E1 und E2 nicht signifikant sind.)



Abbildungen 7.32 Veränderung des Eisengehaltes der JCv-Probe während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.



Abbildungen 7.33 Veränderung des Pyritgehaltes der JCv-Probe während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.



Abbildungen 7.34 Veränderung des Schwefelgehaltes der JCv-Probe während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

Der pH-Wert nach Schritt E1/1 E2 ist mit 5,4 sehr hoch; nach E1/2 E2 beträgt er nur noch 2,3, ist also nur unwesentlich höher als der der eingesetzten Hydroxylaminhydrochloridlösung. Die Reduktion der Eisen- und Manganoxide sollte also nach einmaliger Essigsäureextraktion noch stark behindert werden, aber bereits nach der Wiederholung des ersten Schrittes nicht mehr. Die Messergebnisse bestätigen dies (Abbildung 7.32): Die Extraktionsverläufe sind bei ein- bis dreimaliger Wiederholung von E1 gleich: im ersten Extraktionsschritt kann kein Eisen freigesetzt werden, im zweiten Extraktionsschritt etwa 15%, die Hauptmenge (60%) wird durch die Oxidation (im Wesentlichen von Pyrit) mobilisiert, nur 25% bleiben im unlöslichen Rest. Wird nur die „normale“ BCR-Extraktion durchgeführt, sieht dies anders aus: Nur 25% des Eisens sind mobilisierbar, und dies ausschließlich in Schritt E3. Eine unvollständige Oxidation des Pyrits kann nicht der Grund für die stark unterschiedlichen Restgehalte an Eisen sein, denn der Pyrit wird in allen vier Extraktionsvarianten völlig zerstört, der Schwefel nahezu vollständig gelöst (Abbildungen 7.33 und 7.34).

Warum ist bei der einfachen BCR-Extraktion also so wenig Eisen im letzten Extraktionsschritt mobilisierbar? Vermutlich ist Folgendes der Grund: Nach dem Schritt E1/1E2/1 enthält der Ölschiefer noch etwa 5% Calcit. Beim Versetzen mit der sauren Wasserstoffperoxidlösung wird er zerstört, der pH-Wert in der Lösung steigt. Eisen(III)-Ionen, die durch die Oxidation des Pyrits freierwerden, können sofort wieder als Eisenhydroxide oder Oxidhydrate aus-

fallen. Dieser Prozess wird durch das Eindampfen der Lösung fast bis zur Trockene vor der erneuten Zugabe von Wasserstoffperoxid, bzw. vor der anschließenden Extraktion mit Ammoniumacetatlösung noch gefördert. Einmal ausgefallenes Eisenoxid kann in diesem Schritt so gut wie nicht mehr mobilisiert werden.

Diffraktometrisch sind diese Eisenoxide nicht nachweisbar; es ist allerdings auch unwahrscheinlich, dass es sich um *kristalline* Oxide handelt. Für die These spricht die Farbe der Extraktionsrückstände aus E3: Die ursprüngliche Probe hatte eine dunkelgraue, fast schwarze Farbe, an der sich während E1 und E2 nichts änderte. Während der letzten Oxidationsschritte wurde die Farbe allmählich heller: Die drei- und vierfach mit Essigsäure extrahierten E3-Proben waren hellgrau, die einfach E1-extrahierten Proben ockerfarbig/grau. (Allerdings zeigte auch die E1/2E2/1E3-Probe eine gelbliche Tönung)

Das im Schritt E2 freigesetzte Eisen muss aus Eisenoxiden stammen, die sich erst nach der Bohrkernentnahme aus dem Pyrit gebildet haben. Diffraktometrisch konnte Gips, ebenfalls ein Oxidationsprodukt von Pyrit, nachgewiesen werden.

Eine Abschätzung, wie viel von dem bei der Oxidation gelösten Eisen (60%) aus dem Pyrit und wie viel aus dem Kerogen stammt, ist anhand der Extraktionsergebnisse nicht möglich. Die Literaturwerte sagen aus, dass 50 – 90% des Gesamteisens im Pyrit, 2 bis 10% im Kerogen gebunden sind.

Etwa 1/6 des Schwefels wird im ersten Extraktionsschritt freigesetzt. Ob es sich dabei um gelöstes Sulfat (desorbiert, aus dem Calcit oder dem Gips), mit organischer Substanz in Lösung gegangenen Schwefel (der Extrakt war leicht gelblich gefärbt, es schwammen kleine Flocken darin) oder aus säurelöslichen Sulfiden freigesetzten Schwefel handelt, ist schwer zu sagen. Wahrscheinlich ist von allem etwas dabei.

Nahezu der gesamte restliche Schwefel wird durch die Oxidation mobilisiert. Maximal 70% des in E3 freiwerdenden Schwefels sind dem Pyrit zuzuordnen (unter der Annahme, dass das in E3 gelöste Eisen vollständig aus dem Pyrit stammt, was sicherlich nicht ganz richtig ist), mindestens 30% der organischen Substanz. Da nach der Oxidation so gut wie kein Schwefel mehr vorhanden ist, wurde wahrscheinlich auch das Kerogen in diesem Schritt zerstört.

Durch eine Wiederholung der Hydroxylaminhydrochlorid-Extraktion sind kein zusätzlicher Schwefel und nur geringe Mengen Eisen mobilisierbar.

7.3.1.3 Natrium, Magnesium, Aluminium, Silicium, Kalium, Titan, Rubidium, Zirkon und Barium

Diese Elemente sind die wesentlichen Bestandteile der im Ölschiefer enthaltenen Minerale Quarz, Feldspat und der Tonminerale (Na, Mg, Al, Si, K) oder sie sind als Spuren fest in diese eingebaut (Ti, Rb, Ba). Ebenso wie das Zirkon sind die genannten Minerale normalerweise sehr beständig gegen die BCR-Extraktionslösungen (s. auch Galv und Z-Extraktion).

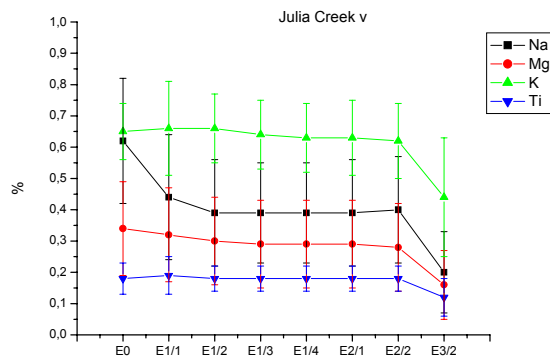


Abbildung 7.35 Veränderung des Gehaltes der JCv-Probe für die Elemente Na, Mg, K und Ti während der Extraktion E1/4E2/2E3.

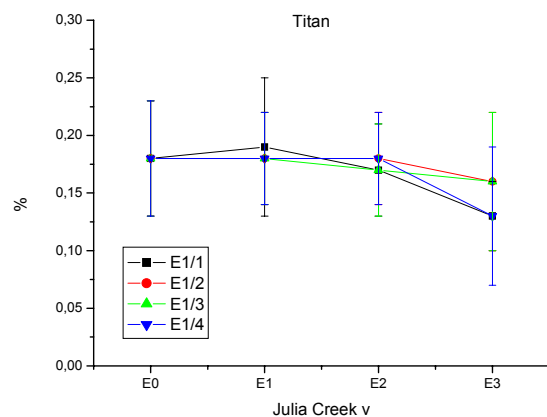


Abbildung 7.36 Veränderung des Ti-Gehaltes der JCv-Probe während der Extraktion E1/nE2/1E3; n = 1 bis 4.

In den ersten beiden Extraktionsschritten sind keine nennenswerten Veränderungen der Konzentrationen dieser Elemente festzustellen. Eine Ausnahme stellt das Natrium dar, von dem knapp 40% im ersten Extraktionsschritt gelöst werden, wahrscheinlich in Form von leicht löslichen Natriumsalzen. Der letzte Extraktionsschritt ist durch die häufige Wiederholung der Wasserstoffperoxid-Oxidation offensichtlich so aggressiv, dass selbst die stabilen Minerale angegriffen werden und die entsprechenden Elemente teilweise gelöst werden (Beispiel Na, Mg, K und Ti, Abbildung 7.35).

Die daraus resultierenden Konzentrationsabnahmen liegen noch im oder nahe dem Bereich der Ergebnisunsicherheiten; da die Kurvenverläufe aber für *alle* hier genannten Elemente parallel sind, kann man diese Abnahmen nicht einfach als irrelevant bezeichnen. Außerdem kann man erkennen, dass das Absinken der Konzentrationen in E3 besonders hoch für die Extraktionen E1/1E2/1E3 und E1/4E2/1E3 ist (Beispiel Titan, Abbildung 7.36). Die Ursache hierfür ist wohl im Oxidationsschritt selbst zu suchen (leicht verschiedene Restfeuchtegehalte vor dem nächsten Extraktionsschritt, unterschiedlich schnelles Abkühlen im Eisbad usw.). Durch diese Unterschiede ist es immerhin möglich, Aussagen darüber zu treffen, ob ein Element im letzten Extraktionsschritt vorwiegend aus den Oxiden/Sulfiden oder vorwiegend aus den Silikaten gelöst wurde: Ist letzteres der Fall, muss der Verlauf der E3-Extraktion so aussehen wie in Bild 7.36. Dies ist für keines der anderen Elemente der Fall, so dass man davon ausgehen kann, dass für diese die Freisetzung aus Silikaten, wenn sie überhaupt auftritt, relativ unwichtig ist. Daher wird darauf im Folgenden nicht weiter eingegangen.

7.3.1.4 Mangan und Strontium

Die Extraktion von Strontium verläuft parallel zu der des Calciums, so dass man dieses Element bis auf einen kleinen unlöslichen Rest (5%) fast vollständig dem Calcit zuordnen kann, was mit den Literaturdaten übereinstimmt.

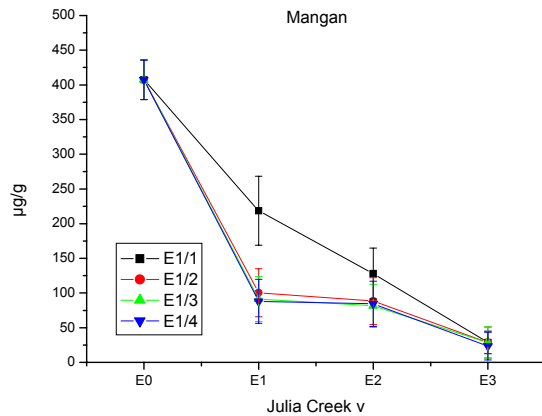


Abbildung 7.37 Veränderung des Mangangehaltes der JCv-Probe während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

Die ersten beiden Extraktionsschritte für das Mangan entsprechen ebenfalls dem Calcium-Verlauf (Abbildung 7.37), es kann aber auch im Oxidationsschritt noch ein Teil mobilisiert werden. 78% des Mn ist daher an das Carbonat gebunden, 15% liegt sehr wahrscheinlich als Sulfid vor, kann aber auch an die organische Substanz gebunden sein. 5% verbleiben im unlöslichen Rest. Damit liegen die hier erzielten Ergebnisse zwischen den in der Literatur gefundenen (Carbonate: 66 – 98,1%, Sulfide/Schwerminerale < 5 – 13,3%, Silikate < 5 – 20,3%, Kerogen 0,3 – 1,9%)

Nennenswerte Mengen an Manganoxiden sind in dieser Probe nicht vorhanden.

7.3.1.5 Kobalt, Nickel und Zink

Diese drei Elemente sind fast vollständig mobilisierbar. Das heißt gleichzeitig: Egal, wie oft man die Essigsäureextraktion wiederholt, man erhält immer denselben Endwert. Der Verlauf der Extraktionen und die daraus resultierenden Phasenzuordnungen ändern sich jedoch durch die Wiederholungen drastisch:

Ohne Wiederholung wird nur relativ wenig in Schritt E1 extrahiert, je öfter wiederholt wird, desto mehr wird gelöst. Dabei verläuft diese Zunahme nicht wie die des Calcits (Abbildung 7.29, S. 102), bei dem von E1/1 nach E1/2 ein großer Sprung auftritt, in E1/3 und E1/4 aber kaum noch etwas zusätzlich in Lösung geht. Hier scheint eher ein Zusammenhang mit den Extrakt- pH-Werten zu bestehen (s. Abbildungen 7.38 und 7.40).

Ähnliches gilt für den zweiten Extraktionsschritt: Hier sollen Eisen- und Manganoxide angegriffen werden. Manganoxide sind in dieser Probe nicht nennenswert vorhanden; die Konzentrationsabnahmen von Kobalt, Nickel und Zink verlaufen *nicht* parallel zur Eisenabnahme, wohl aber zur pH-Abnahme. Durch die Wiederholung des Reduktionsschrittes (Abbildung 7.39) kann in E2 deutlich mehr mobilisiert werden. Alles, was in den ersten Schritten bereits in Lösung gegangen ist, „fehlt“ im Extrakt des letzten Schrittes: Hier sind offensichtlich nicht die Reduktionswirkung des Extraktionsmittels sondern seine sauren Eigenschaften von Bedeutung.

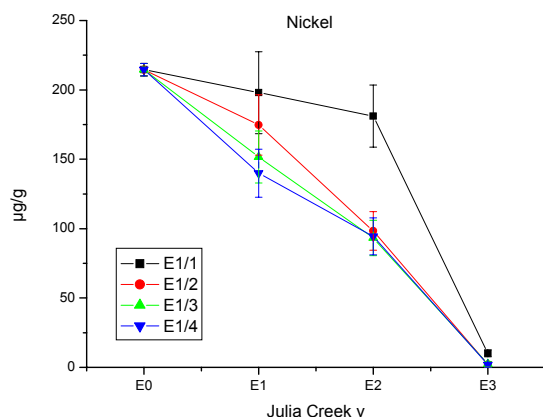


Abbildung 7.38 Veränderung des Nickelgehaltes der JCv-Probe während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

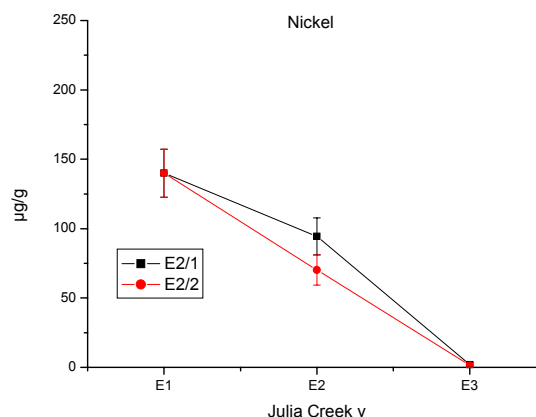


Abbildung 7.39 Veränderung des Nickelgehaltes der JCv-Probe während der Extraktion E1/4E2/nE3, n = 1 bis 2.

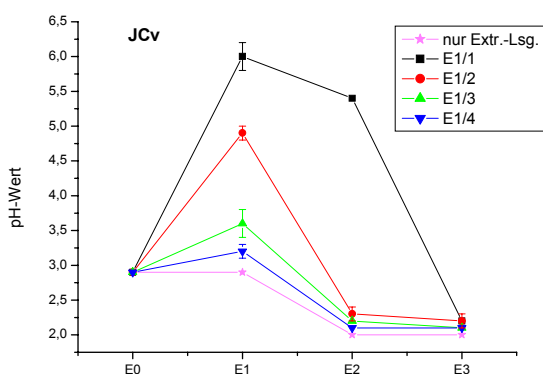


Abbildung 7.40 Veränderungen des pH-Wertes der Extrakte während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4. Die violette Linie stellt die pH-Werte des reinen Extraktionsmittels dar.

Tabelle 7.13 Aus JCv extrahierbare Mengen Co, Ni und Zn, bezogen auf den Gesamtgehalt (E1/4E2/2E3/2)

	E1	E2	E3	Rest
Co	47%	20%	29%	4%
Ni	35%	33%	32%	1%
Zn	40%	23%	36%	2%

Die Sulfide der Metalle Co, Ni und Zn sind säurelöslich. (Die Löslichkeitsprodukte steigen in der Reihenfolge $\text{CuS} \ll \text{PbS} < \text{CdS} < \text{NiS}$, $\text{CoS} < \text{ZnS} < \text{FeS} < \text{MnS}$ (Jander und Blasius, 1979)). Daher liegt die Vermutung nahe, dass der größte Teil der hier extrahierbaren Metalle in sulfidischer Form vorliegt. Je niedriger der pH-Wert ist, desto mehr der säurelöslichen Metalle geht in Lösung. Eine deutliche Erniedrigung der Schwefelkonzentration im Schritt E2 durch Auflösung dieser Sulfide ist nicht zu erwarten. Wenn 100% der in E2 mobilisierten Metalle Co, Ni und Zn in Form von Sulfiden vorgelegen hätten, so würde dies eine Erniedrigung des Schwefelgehaltes von etwa $130 \mu\text{g/g}$ bewirken. Bei einem Schwefelgehalt von über $17000 \mu\text{g/g}$ nach E1/4 und einer Ergebnisunsicherheit von mehr als $2000 \mu\text{g/g}$ fällt dieser Wert nicht ins Gewicht.

Im Oxidationsschritt werden die noch vorhandenen Sulfide und die an die organische Substanz gebundenen Metalle freigesetzt. Eine ungefähre Unterteilung der Extraktgehalte von E3 in „sulfidisch“ und „organisch“ wie beim Schwefel ist hier nicht möglich.

Eine Phasenzuordnung dieser Metalle ist also sehr vage, man kann aber davon ausgehen, dass die an die Carbonate gebundenen und vor allem die in den Eisenoxiden enthaltenen Metalle

Co, Ni und Zn eine eher untergeordnete Rolle spielen. Die Zuordnung zu den einzelnen Phasen in Tabelle 7.13 ist hier also wenig sinnvoll.

Die in der Literatur angegebenen Daten sind sehr widersprüchlich. Offensichtlich tauchen dort ähnliche Zuordnungsprobleme auf, obwohl ganz verschiedene Extraktionssequenzen angewandt wurden. Hirner und Xu (1991) sowie Patterson et al. (1986a) finden relativ große Mengen in den Silikaten (Co 18 – 35,3%, Ni 15 – 28%, Zn 10 – 41,7%); die restlichen Gehalte verteilen sich auf die Carbonate, Sulfide/Schwerminerale und die organischen Phasen. Dale et al. (1984a) kommen zu dem Schluss, dass Co, Ni und Zn fast ausschließlich in Form von Sulfiden und nur zu einem kleinen Teil an die organische Materie gebunden (Co, Zn etwa 2%, Ni 8,7%, ein Teil des Ni in Porphyrinen) vorliegen. Eine schlichte Betrachtung der Zahlen in Tabelle 7.13 würde eher den ersten Ergebnissen (außer für die Silikate) entsprechen; die Interpretation mittels Vergleich mit den Ca- und Fe-Werten sowie den pH-Werten bestätigt jedoch eindeutig die Variante von Dale et al. (1984a).

7.3.1.6 Vanadin, Kupfer, Yttrium, Molybdän und Blei

Die Wiederholungen der Essigsäureextraktionen ändern nicht viel an den Extraktionsverläufen der Elemente Vanadin und Molybdän: In den beiden ersten Extraktionsschritten geht, vor allem beim Vanadin, relativ wenig in Lösung. Der größte Teil wird erst im letzten Extraktionsschritt freigesetzt.

Dabei zeigt das *Molybdän* eine Besonderheit (Abbildung 7.41): Im letzten Extraktionsschritt (E3) wird weniger Mo gelöst, wenn das Carbonat in den ersten Schritten *nicht* entfernt wurde. Dies erinnert an das Verhalten von Eisen: Möglicherweise fällt ein Teil des bereits gelösten Molybdäns zusammen mit den Eisenoxiden in diesem Schritt aus.

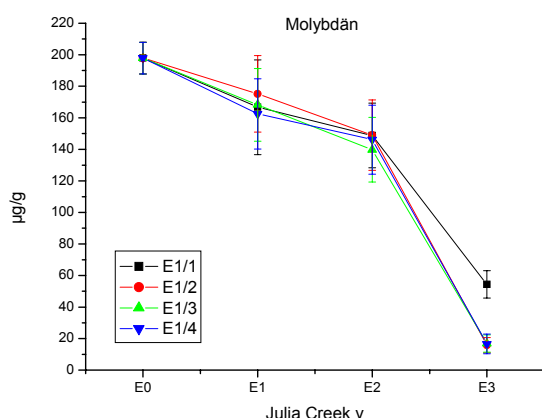


Tabelle 7.14 Aus JCv extrahierbare Mengen V, Cu, Y, Mo und Pb, bezogen auf den Gesamtgehalt (E1/4E2/2E3/2).

	<i>E1</i>	<i>E2</i>	<i>E3</i>	<i>Rest</i>
<i>V</i>	0%	4%	52%	44%
<i>Cu</i>	5%	24%	58%	13%
<i>Y</i>	10%	38%	42%	10%
<i>Mo</i>	18%	17%	60%	5%
<i>Pb</i>	0%	54%	18%	28%

Abbildung 7.41 Veränderung des Molybdängehaltes der JCv-Probe während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

Knapp 20% des Mo wird in den ersten beiden Extraktionsschritten frei, nur 5% bleiben im Rückstand. Die Extraktionen in E1 und E2 verlaufen nicht nach dem Calcium- bzw. Dolomit-Muster, bzw. wie die Eisenextraktionen, so dass ausgeschlossen werden kann, dass größere Mengen Mo aus den Carbonaten und dem Eisenoxid stammen. Auch eine Freisetzung von Molybdänsulfiden in den beiden ersten Schritten ist unwahrscheinlich, da natürliche Molyb-

dänsulfide wie MoS_2 nur oxidativ gelöst werden können (Cotton und Wilkinson, 1982). Eine Zuordnung des in den ersten beiden Schritten gelösten Molybdäns ist also anhand der BCR-Phasenzuordnung nicht möglich.

Hirner und Xu (1991) fanden, dass Mo in Humin- und Fulvosäuren des Julia Creek-Ölschiefers außerordentlich angereichert ist ($7157 \mu\text{g/g}$ Huminstoff, 6,2% des Gesamtgehaltes). Allerdings konnten sie durch Extraktion mit KOH/Methanol/Benzol nur sehr geringe Mengen davon extrahieren, da diese Extraktion *vor* der Zerstörung der Carbonate durchgeführt wurde. Schon bei den hier durchgeführten Essigsäureextraktionen konnten deutlich höhere Anteile an Huminstoffen aus der Probe mobilisiert werden, als dies durch die Extraktion mit Natronlauge möglich war (s. Kapitel 6.5.2). Möglicherweise ist ein *kleiner* Teil des in den ersten Extraktionsschritten freiwerdenden Molybdäns auf diese Huminstoffe zurückzuführen. Da Dale et al. sowie Patterson et al., die in ihren Extraktionssequenzen zuerst das Carbonat zerstörten, eher noch weniger Mo der Carbonatphase zuordnen können als Hirner und Xu (5,1%), kann der durch Huminstoffe eingetragene Anteil an Mo aber nicht wesentlich sein. Patterson et al. (1986a) konnten etwa 30% des Mo durch eine Einzelextraktion mit 90°C heißem Wasser extrahieren. Dies entspricht knapp der Menge, die in den beiden ersten Extraktionsschritten gefunden wurde, was die These, dass das Mo, das im ersten Schritt freier wird, *nicht* aus dem Calcit stammt, unterstützt.

Die Literaturwerte für die Freisetzung von Mo aus den restlichen Phasen zeigen starke Schwankungen: $< 5 - 51,1\%$ in Silikaten, $30 - 86,1\%$ in Sulfiden /Schwermineralen und $7,3 - 13,9\%$ in der organischen Phase. Die hier gefundenen 60% in der Sulfid-/Organik-Phase und die 5% im silikatischen Rest liegen innerhalb dieser weiten Bereiche. Eine Unterteilung in sulfidisch und organisch gebundenes Mo ist nicht möglich.

Vanadin liegt fast ausschließlich in der organischen/sulfidischen Fraktion sowie im silikatischen Rest vor (s. Tabelle 7.14). Die Literaturdaten (Hirner und Xu, 1991) geben an, dass zwischen 10 und 51,1% des Vanadins an die Carbonatfraktion gebunden vorliegt, zwischen 32,6 und 60% in den Silikaten, von $< 5\%$ bis zu 27,8% in den Sulfiden/Schwermetallen und zwischen 4,1 und 17% an organische Substanzen gebunden. Offensichtlich ist auch hier die Zuordnung von einzelnen Spezies des Vanadins sehr schwierig und stark von dem gewählten Extraktionsschema abhängig. Die hier gefundenen Ergebnisse erweitern die ohnehin schon großen Spannbreiten der gefundenen Phasengehalte zusätzlich.

Nach Riley (1983) ist Vanadin in den Toolebuc-Ölschiefen in Silikaten gebunden (ca. 50%, im Wesentlichen in Tonmineralen) und liegt außerdem als Organo-Vanadium-Komplexe (auch als Vanadyl-Porphyrine) (20 – 30%), sowie als hydratisiertes Oxid oder Vanadat (ebenfalls 20 – 30%) vor. Letztere wurden mit 5 M HCl extrahiert. Offensichtlich ist die verdünnte Essigsäure in der BCR-Extraktion nicht in der Lage, die Vanadate zu lösen, so dass diese erst im letzten Extraktionsschritt zusammen mit dem organisch gebundenen Vanadin freigesetzt werden. Geht man also davon aus, dass im BCR-Schema die Vanadate und Vanadinoxide erst im Schritt E3 gelöst werden, dann stimmen die Ergebnisse gut mit denen von Riley überein.

Sie sind für sich allein aber wenig aussagekräftig, denn die BCR-Extraktion lässt keine Aussage darüber zu, ob und wie viel des Vanadins in Sulfiden, an Organik gebunden oder als Vanadate vorliegt; lediglich die Aussage, dass *mindestens eine* dieser Formen vorliegen muss,

und die Angabe der Summe der Gehalte dieser drei Phasen ist möglich. Die Möglichkeit der Zuordnung des Vanadins zu einzelnen Phasen ist mittels BCR-Schema also dürftig.

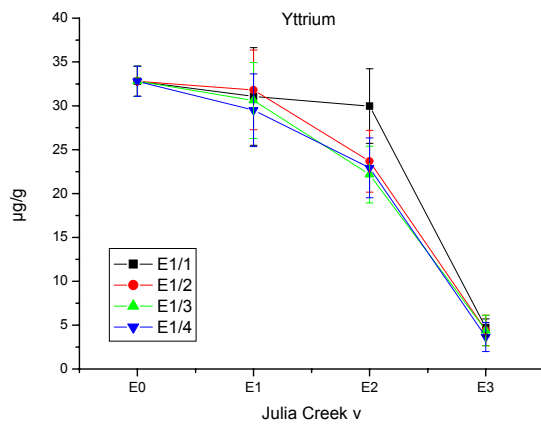


Abbildung 7.42 Veränderung des Yttriumgehaltes der JCv-Probe während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

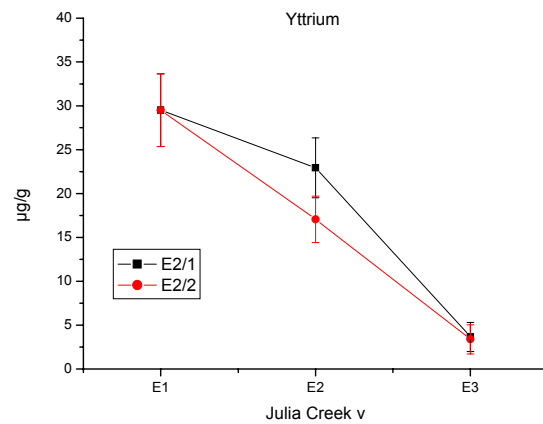


Abbildung 7.43 Veränderung des Yttriumgehaltes der JCv-Probe während der Extraktion E1/4E2/nE3, n = 1 bis 2.

Die Extraktionen von *Yttrium* und *Kupfer* verlaufen sehr ähnlich: Durch die Essigsäure wird auch bei Wiederholung nur sehr wenig freigesetzt; der Reduktionsschritt verläuft parallel zu dem des Eisens: Bei der einfachen BCR-Extraktion wird fast nichts gelöst, doch bei vorangegangener Wiederholung von E1 gehen Cu bzw. Y in Lösung (Beispiel Y, Abbildung 7.42). Durch Wiederholung des Reduktionsschrittes zusätzlich gelöstes Metall kann im anschließenden Oxidationsschritt nicht mehr extrahiert werden (Abbildung 7.43), ist also nicht wirklich dem Eisenoxid zuzuordnen. Der größte Teil an Cu und Y wird aus der Sulfid/Organik-Phase freigesetzt (58% Cu, 42% Y), wobei Cu sowohl organisch als auch sulfidisch gebunden vorliegen kann, Y hauptsächlich an die organische Fraktion gebunden.

Auch für Cu und Y ist eine eindeutige Phasenzuordnung anhand der Daten aus dem BCR-Schema nicht möglich. Die Literaturangaben zum Kupfer sind ebenfalls nicht eindeutig (Y-Werte liegen nicht vor), zeigen jedoch deutlich bessere Übereinstimmung untereinander als für V und Mo: Die Carbonatphase spielt keine Rolle, zwischen < 5 und 26,7% des Cu ist in Silikaten, 70,2 – 75% in Sulfiden, und 3 – 27% in der organischen Phase gebunden. Anhand dieser Ergebnisse liegt die Vermutung nahe, dass in der hier durchgeführten Extraktion (prozentuale Ergebnisse in Tabelle 7.14) ein Teil des an die organische Substanz gebundenen Cu bereits in Schritt E2 gelöst wird. Würden in diesem Schritt aufgrund des niedrigen pH-Wertes bereits Cu-Sulfide angegriffen, so müssten in der Carbonatfraktion (konz. Salzsäure bei 80°C) von Hirner und Xu (1991) ebenfalls nennenswerte Anteile an Cu zu finden sein.

Der Julia Creek-Ölschiefer enthält mit etwa 10 µg/g nur sehr wenig *Blei*. Mit der einfachen BCR-Extraktion ist es nicht mobilisierbar (Abbildung 7.44), doch schon die einfache Wiederholung des Essigsäureschrittes reicht aus, um mehr als 70% des Bleis, verteilt über die beiden letzten Extraktionsschritte, zu lösen. Auch hier bewirkt eine Wiederholung des Reduktionsschrittes (Abbildung 7.45) nicht, dass insgesamt *mehr* mobilisiert wird, sondern dass die in E3 extrahierbare Menge entsprechend kleiner wird. Offensichtlich ist kein Blei nennenswert in der Carbonat/Austauschbare-Fraktion gebunden, knapp 30% befindet sich in der Restfraktion.

Hall et al. (1996) geben an, dass Bleiglanz (und Sphalerit) durch saure Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung angelöst werden kann; es ist also wahrscheinlich, dass der größte Teil des mobilisierten Bleis aus Sulfiden stammt. Wie groß dieser Anteil ist, und wie viel aus Fe-Oxiden und organischer Substanz kommt, ist jedoch nicht abschätzbar.

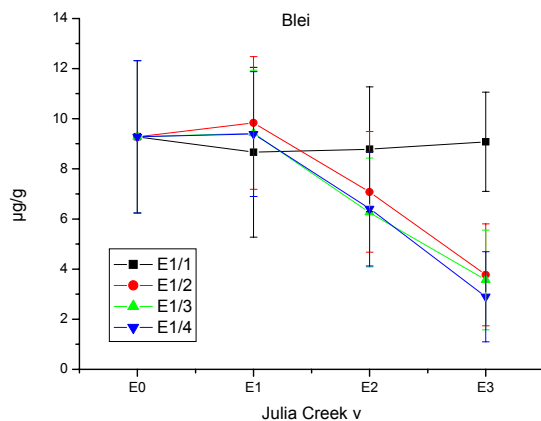


Abbildung 7.44 Veränderung des Bleigehaltes der JCv-Probe während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

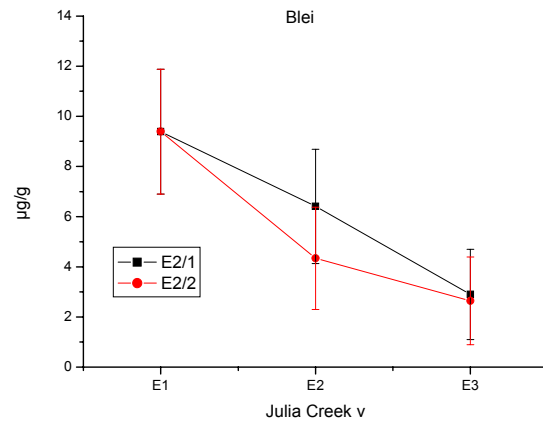


Abbildung 7.45 Veränderung des Bleigehaltes der JCv-Probe während der Extraktion E1/4E2/nE3, n = 1 bis 2.

Wieder sind die Literaturwerte widersprüchlich; Hirner und Xu geben an, 70% des Bleis in der Carbonatphase gefunden zu haben, wobei sie aber vermuten, dass mit dieser Phase größere Mengen an Bleisulfid gelöst wurden. Nur 2,2% ordnen sie dem organisch gebundenen Blei zu. Dale et al. (1984a) finden 65% des Bleis in der Sulfid-Phase, 35% in der organischen. Abgesehen davon, dass der silikatische Rest in den hier durchgeführten Untersuchungen größer ist (Literatur < 5 bis 14%), widersprechen die Ergebnisse den Literaturdaten nicht, sind aber auch wenig hilfreich bei einer Phasenzuordnung.

7.3.1.7 Phosphor und Arsen

Nach Keon et al. (2001) wird *Arsen* in Sedimenten unter anoxischen Bedingungen auf Pyrit adsorbiert, mit Eisen zusammen als Sulfid gefällt und ist dann später im Pyrit zu finden, oder es bildet diskrete As(III)-Sulfidminerale. Die kristallinen Arsensulfide sind nur durch starke Säuren und oxidativ zu lösen. In Sedimenten, die reich an organischem Material sind, können sich mit Huminsäuren Komplexe bilden. Eine eindeutige Zuordnung des Arsens im Julia Creek-Ölschiefer zu diesen verschiedenen Phasen ist anhand der Extraktionsergebnisse nicht möglich:

Im ersten Schritt der Extraktion werden bereits 63% des Gesamtgehaltes an Arsen freigesetzt, es sei denn, die Essigsäureextraktion wird nur *einfach* durchgeführt; in diesem Fall ist die gleiche Menge *insgesamt* mobilisierbar (Abbildung 7.46). Nur ein Teil des in E1 in Lösung gegangenen Arsens kann aus den Carbonaten stammen, denn in E1/1 werden bereits etwa 60% des gesamten Carbonats, aber nur 37% des in E1 insgesamt extrahierbaren Arsens gelöst.

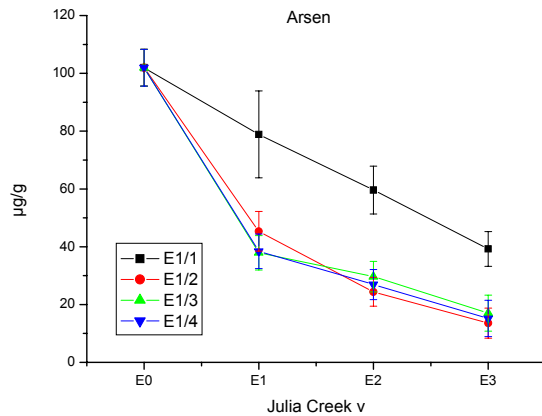


Abbildung 7.46 Veränderung des Arsengehaltes der JCv-Probe während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4.

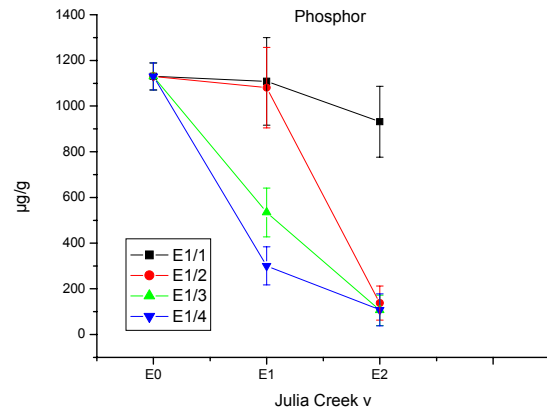
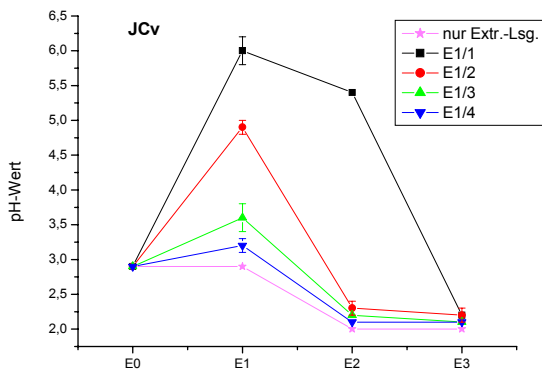


Abbildung 7.47 Veränderung des Phosphorgehaltes der JCv-Probe während der Extraktion E1/nE2/1, n = 1 bis 4.



Abbildungen 7.48 Veränderungen des pH-Wertes der Extrakte während der Extraktion E1/nE2/1E3, n = 1 bis 4. Die violette Linie stellt die pH-Werte des reinen Extraktionsmittels dar.

Etwa 11% des Gesamtarsens sind in Schritt E2/1 in Lösung zu bringen; die Menge erhöht sich auf 18%, wenn der Reduktionsschritt wiederholt wird. Nur 7% sind dann der Sulfid/Organik-Phase zuzuordnen, 13% verbleiben im unlöslichen Rest. Wieder ist eine eindeutige Zuordnung auf spezielle Phasen nicht durchführbar, da unklar ist, ob das in den ersten beiden Fraktionen enthaltene Arsen zumindest teilweise sulfidisch oder organisch gebunden vorliegt. Auch kann keine Unterteilung der E3-Fraktion vorgenommen werden.

Eine wichtige Aussage kann man anhand der Ergebnisse jedoch treffen: Arsen ist in relativ hoher Konzentration in dem Gestein vorhanden und zudem außerordentlich mobil. Dies entspricht den Befunden von Dale und Fardy (1984), die bei der Schieferölgewinnung große Mengen Arsen im Öl (42 µg/g) und in den Prozesswässern (19 µg/g) fanden (zum Vergleich: Grenzwert für Trinkwasser nach TVO (1990): 0,01 µg/g). Aus den anderen Literaturwerten geht dies nicht eindeutig hervor: Hier wird weniger als 10% des Arsens in der Carbonat-Phase gefunden, zwischen 61,6 und 80% in Sulfiden/Schwermineralen und 6 bis 30,1% in den organischen Fraktionen. Dale et al. (1984b) vermuten, dass Arsen Organoschwefel ersetzen kann.

Wie man an den Abbildungen 7.46 und 7.47 (ohne E3- Schritt, da die Werte unbrauchbar sind) erkennt, verlaufen die Extraktionen in den ersten beiden Schritten für Phosphor und Arsen sehr unterschiedlich. Die entsprechenden Graphiken für den Galvanikboden sind sich dagegen sehr ähnlich, da Phosphat und *Arsenat* vergleichbare Lösungseigenschaften haben. Wären in der Julia Creek-Probe große Anteile an Arsenat (was aufgrund der anoxischen Sedimentationsbedingungen unwahrscheinlich ist), sollte sich für As also ein ähnliches Bild wie 7.47 ergeben.

Die *Phosphor*-Freisetzung ist sehr stark pH-abhängig, wie ein Vergleich mit Abbildung 7.48 zeigt. Bei pH-Werten um 5, wie sie in E1/1, E1/1E2 und in E1/2 auftreten, wird fast kein Phosphor gelöst. Sinkt der pH, kann entsprechend mehr mobilisiert werden (73% in E1/4). Im zweiten Schritt sind nochmals 17% löslich, bei dessen Wiederholung zusätzliche 4%, so dass auf E3 und die Restfraktion nur noch 6% entfallen. Der im Julia Creek-Ölschiefer vorhandene Phosphor ist also fast vollständig anorganisch.

Literaturdaten sind nicht verfügbar.

7.3.1.8 Zusammenfassung

Die BCR-Extraktion ist, auch bei Wiederholung der einzelnen Extraktionsschritte, nicht die geeignete Methode, um eine Probe, die so hohe Gehalte an organischem Material *und* Sulfiden enthält, zu untersuchen, und zwar aus folgenden Gründen:

- Im ersten Schritt können neben den austauschbaren und den an die Carbonate gebundenen Ionen zusätzlich säurelösliche Sulfide freiwerden.
- Der zweite Schritt soll Metalle aus Fe- und Mn-Oxiden freisetzen; diese sind nur in sehr kleiner Menge durch teilweise Oxidation des Pyrits in der Probe vorhanden; durch den niedrigen pH-Wert der Extraktionslösung können auch hier säurelösliche Sulfide angegriffen werden.
- Auch im dritten Schritt ist eine eindeutige Phasenzuordnung nicht möglich, da zwei Hauptkomponenten der Probe (Kerogen und Sulfide) gleichzeitig angegriffen werden.

Aus diesen Gründen wird eine Zusammenstellung der Zuordnung der einzelnen Elemente zu den Phasen, wie für die beiden Böden, hier nicht durchgeführt.

Auch Sequenzen, die auf sulfidhaltige Proben zugeschnitten sind, wie sie von Hirner und Xu (1991), Dale und Fardy (1983), Dale et al. (1984a, b) sowie von Patterson et al. (1986a) und Riley (1983) durchgeführt wurden, können eindeutige Zuordnungen nicht treffen.

Steht aber nicht die Phasenzuordnung, sondern die Ermittlung der Mobilisierbarkeit der Elemente im Vordergrund, ist die hier gewählte Extraktion (wenn E1 wiederholt wird!) die Methode der Wahl: Sie sagt sicher eine hohe Mobilisierbarkeit großer Mengen V, Mo und As voraus, letztere bereits durch schwache Säuren (E1).

Eine Deponierung des Materials wäre also mit Sicherheit mit großen Problemen verbunden; erfolgt die Lagerung unter oxidierenden Bedingungen, ist mit einer starken Freisetzung von Schadstoffen zu rechnen: Singh et al. (1998) untersuchten anoxische Bagger-Sedimente, die unter oxischen Bedingungen gelagert wurden, und stellten fest, dass schon innerhalb von ei-

nem Jahr gravierende Änderungen der Proben durch Oxidation auftraten. Nach Förstner (1995) verbraucht die Oxidation von Pyrit die doppelte Menge Calciumcarbonat (in Mol), um die freiwerdenden H^+ -Ionen abzuf puffern. Das Carbonat-Reservoir in diesem Gestein ist zwar groß; ist es aber einmal erschöpft, können große Mengen an Schadstoffen auf einmal mobilisiert werden.

7.3.2 Vergleich von JC und JCv

7.3.2.1 Die Elementgehalte

JCv ist das Material, aus dem bereits Bitumen und lösliche Huminstoffe extrahiert wurden. Die prozentualen Anteile der ersten beiden Fraktionen sind zusammen mit knapp 1,5% des Ausgangsmaterials angegeben; in den Spalten F und G der Tabelle 4.1 sind die Gehalte der unverdünnten Bitumen-, Humin- und Fulvosäure-Fractionen aufgelistet (Hirner et al., 1990, Hirner und Xu, 1991). Es sollte anhand dieser Angaben möglich sein, einen *quantitativen* Vergleich der RFA-Ergebnisse von JC und JCv durchzuführen. Elemente, die nicht mit dem Bitumen und den Huminstoffen extrahiert wurden, müssten aufgrund des Massenverlustes in JCv *etwas* angereichert sein. Viele Elemente (z.B. Na, Mg, Al, Si, P, K, Ti) sind aber so stark in JCv konzentriert, dass man dies mit einem Verlust von nur 1,5% der Ausgangsmasse nicht erklären kann (Tabellen 4.1 bzw. 7.15). Andere Elemente (z.B. Ca), die nicht oder nur in geringen Mengen in den organischen Fraktionen gefunden wurden, sind dagegen sogar in niedrigeren Konzentrationen in der JCv-Probe vorhanden. Offensichtlich wurden bei den Extraktionen außer den organischen Anteilen noch größere Mengen an anorganischen Bestandteilen gelöst, die dann durch Aufreinigungsschritte der organischen Extrakte abgetrennt und verworfen wurden. Ohne die Kenntnis dieser Anteile ist eine quantitative Bilanzierung nicht möglich.

Tabelle 7.15 Vergleich der Elementgehalte der Proben JC und JCv.

<i>JC</i>				<i>JCv</i>			
<i>Na</i>	%	0,56 ± 0,20	0,62 ± 0,20	<i>Co</i>	µg/g	10 ± 2	16 ± 2
<i>Mg</i>	%	0,21 ± 0,16	0,34 ± 0,15	<i>Ni</i>	µg/g	260 ± 5	215 ± 5
<i>Al</i>	%	2,32 ± 1,26	3,34 ± 1,18	<i>Cu</i>	µg/g	145 ± 11	152 ± 12
<i>Si</i>	%	16,33 ± 3,83	17,04 ± 3,76	<i>Zn</i>	µg/g	794 ± 6	807 ± 6
<i>P</i>	µg/g	861 ± 58	1130 ± 59	<i>As</i>	µg/g	171 ± 7	102 ± 6
<i>S</i>	%	2,36 ± 0,12	2,04 ± 0,11	<i>Rb</i>	µg/g	20 ± 3	30 ± 3
<i>K</i>	%	0,43 ± 0,10	0,65 ± 0,09	<i>Sr</i>	µg/g	373 ± 10	357 ± 9
<i>Ca</i>	%	17,49 ± 0,47	15,61 ± 0,42	<i>Y</i>	µg/g	27 ± 2	33 ± 2
<i>Ti</i>	%	0,12 ± 0,05	0,18 ± 0,05	<i>Zr</i>	µg/g	67 ± 17	83 ± 17
<i>V</i>	µg/g	2190 ± 23	1743 ± 18	<i>Mo</i>	µg/g	224 ± 10	198 ± 10
<i>Mn</i>	µg/g	494 ± 28	407 ± 29	<i>Ba</i>	µg/g	218 ± 28	253 ± 28
<i>Fe</i>	%	1,37 ± 0,13	1,75 ± 0,13	<i>Pb</i>	µg/g	9 ± 3	9 ± 3

Bei einem *qualitativen* Vergleich von JC und JCv ist zu beachten, dass eine gleiche Konzentration eines Elementes in beiden Proben eine relative Abnahme in JCv gegenüber JC darstellt. Einige Elemente sind in JCv mehr oder weniger stark angereichert (Mg, Al, Si, K, P, Ti, Fe, Co, Cu, Zn, Rb, Y, Zr, Ba), das heißt, dass diese Elemente gar nicht oder nur in geringer Menge durch die Extraktionen entfernt wurden. Von den Elementen, die in JCv in *geringerer* oder *gleicher* Konzentration vorliegen, sind Ca, V, Mn, Ni, As, Mo und Pb in den organischen Extrakten (Hirner und Xu, 1991) zu finden. Zusätzlich ist JCv auch an S und Sr verarmt. Die Gehalte an S, Ca, Mn, Sr und As sind in JCv so gering, dass ein Teil davon in den oben erwähnten Verunreinigungen enthalten sein muss. Diese Vermutung wird durch die relativ gute Löslichkeit dieser Elemente im ersten Extraktionsschritt der BCR-Extraktion unterstützt. Offensichtlich wurde bei der Extraktion ein Teil des Calcits und mit ihm das darin enthaltene Ca, Mn und Sr gelöst.

7.3.2.2 Vergleich der Extraktionsergebnisse von JCv und JC

Im Anhang A.12, 11 – 4 sind die Extraktionsverläufe von JC und JCv zusammen dargestellt; der Schritt E3 konnte für JC nicht durchgeführt werden. Die folgenden Vergleiche beziehen sich daher ausschließlich auf die ersten beiden Extraktionsschritte.

Prinzipiell verlaufen die Extraktionen der beiden Proben sehr ähnlich; Unterschiede sind nur im Detail zu finden. In Extraktionsschritten, in denen nichts aus JCv gelöst wird, wird auch nichts aus JC freigesetzt; das heißt auch, dass die Elemente, die nicht aus der JCv-Probe gelöst werden können (Mg, Al, Si, K, Ti, Rb, Zr und Ba), ebenso wenig aus dem nicht vorextrahierten Ölschiefer mobilisierbar sind.

Von den Elementen Na, S, Ca, Mn, Ni, Zn, As, Sr und Y, die im ersten Schritt zum Teil aus JCv gelöst werden, werden aus JC noch größere Mengen freigesetzt (Beispiel Ca, Abbildung 7.49). Bis auf Zn und Na sind dies Elemente, an denen JCv gegenüber JC verarmt ist (s.o.). Die Unterschiede in Schritt E2 sind nur relativ gering.

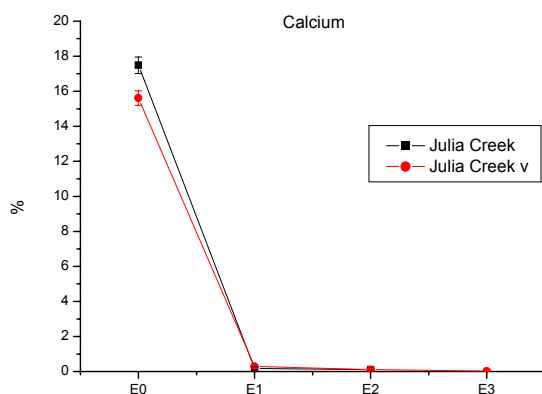


Abbildung 7.49 Vergleich JC (E1/4 E2/1 E3) und JCv (E1/4 E2/2 E3) für das Element Ca.

Die Ergebnisse, die man mit dem vorextrahierten Ölschiefer erhält, sind also denen für die unbehandelte Probe sehr ähnlich, so dass die in Kapitel 7.3.1 durchgeführten Vergleiche der

JCv-Ergebnisse mit den Literaturdaten für die nicht vorextrahierte Probe zulässig sind, solange es sich nur um prinzipielle Zuordnungen zu den verschiedenen Phasen handelt, d.h. die prozentualen Verteilungen nicht überinterpretiert werden.

7.4 Sequentielle Extraktion von carbonatreichen Proben

Wie aus den Ergebnissen für den Galvanik-Boden sowie den Julia Creek-Ölschiefer hervorgeht, erhält man bei der „normalen“ sequentiellen Extraktion nach dem BCR-Schema für Proben, die relativ viel Carbonat enthalten, für viele Elemente falsche Phasenzuordnungen. Dabei muss der Carbonatgehalt gar nicht so extrem hoch wie in diesen beiden Proben sein (27% Dolomit bzw. 38% Calcit); auch die Tonfraktion der Galvanikprobe mit nur 10% Dolomit musste dreifach mit Essigsäure extrahiert werden, damit sich „normale“ Extraktionsbedingungen einstellen konnten.

Dabei erweist sich der *pH-Wert* der Extrakte als außerordentlich wichtige Größe, die die Mobilisierung der Elemente in *allen* Extraktionsschritten stark beeinflusst. Obermann und Cremer (1991) bezeichnen den pH-Wert und das Redoxpotential als „Mastervariablen“ zur Steuerung des Mobilisierungsverhaltens von Schwermetallen in Böden und Deponien.

Vielfach wird dies bei sequentiellen Extraktionen jedoch völlig ignoriert. Eine Bestimmung der Extrakt-pH-Werte ist in keiner der üblichen Sequenzen vorgesehen, nur selten erfolgt eine Einschränkung der Anwendbarkeit auf nicht carbonatreiche Proben: Zeien und Brümmer (1989) sowie Hirner (1996) weisen darauf hin, dass die von ihnen erarbeiteten Extraktions-schemata nur für mäßig carbonathaltige Böden ($< 5\% \text{ CaCO}_3$) anwendbar sind. Ein expliziter „Carbonat-Schritt“ ist in beiden Sequenzen nicht vorgesehen; bei der Extraktion mit Ammoniumacetat soll der pH-Wert durch Zugabe einer entsprechenden Menge Salzsäure konstant gehalten werden.

Tessier et al. (1979) haben bei der Entwicklung ihrer Methode die vollständige Zerstörung der Carbonate im dafür vorgesehenen Schritt mittels Röntgendiffraktometrie überprüft. Für die dort verwendeten Proben erwies sich die Auflösung als vollständig; eine solche Überprüfung wurde nicht in die Vorschrift für das Extraktionsschema aufgenommen. Die Folge davon ist, dass das Schema für die unterschiedlichsten Proben meist völlig kritiklos benutzt wird.

Zum Beispiel untersuchten Shao Xiao-Hou et al. (1993), Han et al. (1995) sowie Chlopecka (1996) carbonatreiche Böden mit der Tessier-Extraktion oder einer modifizierten Tessier-Extraktion. Die Vollständigkeit des Carbonat-Schrittes wurde von keinem überprüft.

Dagegen stellten Lee und Touray (1998) durch Versuche, bei denen sie Böden mit verschiedenen konzentrierten Salpetersäuren versetzten, eine starke Abhängigkeit der Mobilisierbarkeit vom Carbonatgehalt fest: Bei niedrigen Carbonatgehalten des Bodens erreichten die extrahierbaren Mengen relativ schnell einen Plateauwert, für höhere Carbonatgehalte erst später (Mobilisierung: $\text{Cd} > \text{Zn} \gg \text{Pb}$). Diese Ergebnisse wurden aber bei der Durchführung von Tessier-Extraktionen an denselben Böden nicht berücksichtigt, es wurden nicht einmal pH-Werte gemessen.

Ščančar et al. (2001) untersuchten den Effekt, den die Kalkung (zur Desinfektion, Bindung von Schwermetallen und Stabilisierung) auf die Schwermetallmobilisierbarkeit von Klär-

schlammten hat. Extrahiert wurde nach einem modifizierten Tessier-Schema. Es wurden keine Hauptelemente außer Fe bestimmt und nur die Anfangs-pH-Werte vor der Extraktion der gekalkten (pH 12) und der ungekalkten Schlämme gemessen. Auch hier erfolgt die Phasenzuordnung kritiklos.

Morera et al. (2001) extrahierten künstlich mit Metallionen kontaminierte Böden nach Tessier. Dabei stellten sie fest, dass die Metalle aus carbonatreichen Böden schlechter wieder zu entfernen waren als aus carbonatarmen Böden. Eine pH-Wert-Überprüfung erfolgte nicht.

Quevauviller et al. (1994) berichten von einer Inter-Labor-Studie an zwei Sedimenten mit CaO-Gehalten von 8,8% bzw. 22,5% und 2,1% bzw. 4,1% anorganischem Kohlenstoff, was auf hohe Carbonatanteile schließen lässt. Es wurde das *BCR-Schema* angewendet. Auch hier erfolgte keine Überprüfung der Vollständigkeit oder der pH-Werte, obwohl bei einigen Laboren Probleme mit Ca-Interferenzen bei der Analytik der Extrakte auftraten.

Whalley und Grant (1994) führten, wie bereits erwähnt, die BCR-Extraktion mit einzelnen, künstlich kontaminierten Phasen durch. Dabei setzten sie u.a. auch Calciumcarbonat ein und wunderten sich nicht, dass sie nach dem ersten (und wohl auch dem zweiten) Extraktionsschritt überhaupt noch Feststoff übrig hatten.

Singh et al. (1998) analysierten Sedimente nach dem BCR-Schema. Dabei stellten sie fest, dass bei den carbonathaltigen Sedimenten der pH-Wert im 1. Schritt von 2,8 auf etwa 4,7 stieg. Die Tatsache, dass Cd, Co, Ni und Zn in diesem Schritt mobilisierbar sind, Cu und Pb aber nicht, führen sie auf die schlechtere Desorption der letztgenannten Elemente bei höheren pH-Werten zurück. Dies ist sicher richtig, aber Konsequenzen werden aus diesen Ergebnissen nicht gezogen.

Pérez-Cid et al. (2001) erprobten die mikrowellenunterstützte BCR-Extraktion an einem Klärschlamm sowie dem zertifizierten Sediment CRM 601, das einen CaO-Gehalt von 5,73% und einen Anteil an anorganischem Kohlenstoff von 1,79% hat (Sahuquillo et al., 1999), was einem Calciumcarbonatgehalt von ca. 15% entspricht, falls dieser Kohlenstoff vollständig als Carbonat vorliegt. Intention hierbei war die Beschleunigung der Prozedur. Dazu wurden die einzelnen Extraktionsschritte als *Einzelextraktionen* durchgeführt. Die Autoren stellten u.a. fest, dass die extrahierten Mengen für den ersten Schritt denen entsprachen, die man auch bei der normalen BCR-Extraktion erhielt, im zweiten Schritt für das Element Cu jedoch mittels Einzelextraktion weniger mobilisierbar war. Sie führen dies im Wesentlichen auf eine stärkere Readsorption in der mikrowellenunterstützten Extraktion zurück. Die beobachtete Readsorption kann aber ebenso gut gar nichts mit der Anwendung von Mikrowellen zu tun haben, sondern durch einen pH-Anstieg im Extrakt verursacht worden sein, der durch den fehlenden vorhergehenden Essigsäure-Extraktionsschritt ausgelöst wurde. Eine Überprüfung des pH-Wertes hätte darüber Aufschluss geben können.

In all diesen Beispielen wären *möglicherweise* andere Phasenzuordnungen erfolgt, hätte man eine Überprüfung der pH-Werte mit den entsprechenden Konsequenzen vorgenommen. Dass dies nicht geschah, ist umso erstaunlicher, als die Probleme, die durch carbonatreiche Proben verursacht werden, schon sehr lange bekannt sind.

Rauret et al. (1989a) fanden mittels Tessier-Schema sehr ungewöhnliche Verteilungen von Cu und Pb in carbonatreichen (> 10% CaO) Flusssedimenten und vermuteten daher, dass die einzelnen Extraktionsschritte nicht vollständig waren. Sie wiederholten jeden einzelnen Extrakti-

onsschritt (außer dem ersten (Austauschbare)), bis folgende Abbruchkriterien erreicht waren: a) Carbonate: der pH-Anstieg muss $< 0,1$ sein, b) Fe- und Mn-Oxide: die Fe- und Mn-Werte im Extrakt müssen ein konstantes Minimum erreichen, c) Organisches Material: die Änderung des E_h -Wertes muss < 25 mV werden.

Für die vorliegenden Proben waren jeweils 2, 3 und 3 Wiederholungen notwendig. Danach konnten Cu und Pb im Wesentlichen den erwarteten Phasen (Organik für Cu, Fe- und Mn-Oxide für Pb) zugeordnet werden.

In einem darauf folgenden Artikel vergleichen Rauret et al. (1989b) die Ergebnisse, die so erzielt wurden, mit denen aus Einfachextraktionen an denselben Proben mit entsprechend *mehr Extraktionslösung*. Im Carbonat-Schritt steigt die extrahierbare Menge an Pb, Mn und Cu bis auf einen Plateauwert mit steigender Menge der Extraktionslösungen an; für Fe wird für eine der Proben kein Plateau erreicht. Statt 8 mL Säure müssen, um stabile pH-Werte zu erreichen, 50 mL zugesetzt werden. Im Reduktionsschritt wird kein Endpunkt für Eisen erreicht. Da die Ergebnisse bei mehrmaliger Wiederholung besser mit denen, die man nach Literaturangaben für die einzelnen Elemente erwarten würde, übereinstimmen, wird dieser Form der Vorzug gegeben.

Orsini und Bermond (1993) führten an zwei extrem CaCO_3 -reichen Böden (55 – 88%) modifizierte Tessier-Extraktionen durch. Sie gaben der Extraktionslösung (1 M Ammoniumacetat, pH 5) nach bestimmten Zeitabständen so viel 5 M Essigsäure zu, dass der pH-Wert einigermaßen stabil blieb, um das Carbonat vollständig zu lösen. Mangels Vergleichsmessungen kann man die Auswirkungen aber leider nicht abschätzen.

Shan und Chen (1993) untersuchten Modellböden aus natürlichen Komponenten (je 5% Hämatit, Calcit, Pyrolusit und Huminsäure, je 40% Illit und Montmorillonit) sowie die Einzelkomponenten mit XRD, SEM und führten daran Tessier-Extraktionen durch. Für die Extraktionen der Einzelkomponenten wurde nur jeweils 1/10 der in der Extraktionsvorschrift vorgesehenen Masse eingesetzt. Dabei stellten sie unter anderem fest, dass Calcit als Einzelphase im „Carbonat-Schritt“ zwar vollständig gelöst wurde, aber kleinere Mengen in ihm enthaltener Dolomit in den Reduktionsschritt verschleppt wurden. (Die Selektivität für die Einzelphasen erwies sich als sehr gut, wenn man berücksichtigt, dass auch die Einzelphasen *adsorbierte* Schwermetalle enthalten, die in den entsprechenden Schritten freigesetzt werden.) Der Vergleich des Modellbodens mit den Summen aus den Einzelkomponenten zeigt, dass im „Carbonat-Schritt“ zuwenig Ca, im darauf folgenden Schritt (leicht reduzierbare Fraktion) zuviel aus dem Modellboden freigesetzt wurde. Gleichzeitig wurde in letzterem Schritt zuwenig Eisen in Lösung gebracht. In beiden Fraktionen zusammen fehlen deutliche Anteile an Mn, Ni, Zn, Co, Cr, V. Dafür sind die Gehalte dieser Metalle in der „oxidierbaren Phase“ höher. Diese Beobachtungen stimmen weitgehend mit den hier erzielten Ergebnissen überein. Als Begründung für diese Effekte wird ausschließlich Readsorption angegeben. Dass diese Readsorption durch zu hohe pH-Werte (verursacht durch Auflösung von Carbonaten und die Desorption von Metallen von Huminsäuren, Tonoberflächen, Oxidoberflächen) verstärkt und wichtige Phasen nicht vollständig aufgelöst werden, wird nicht angesprochen. Eine Überprüfung der pH-Werte nach den Extraktionen hätte sicherlich auch hier zur Klärung beigetragen.

Auch Breward et al. (1996) untersuchten carbonatreiche Böden mittels der Tessier-Extraktion und einem modifizierten Schema. Sie stellten für beide Reihen eine Verschleppung der Carbonate in den Reduktionsschritt fest.

Andere Autoren haben Lösungsmöglichkeiten gefunden:

Šurija und Branica (1995) untersuchten Sedimente mit Carbonatgehalten $> 50\%$. Hier wurde ein abgeändertes Tessier-Schema angewendet, bei dem L/S-Verhältnisse von 100:1 benutzt wurden (für den Carbonat-, Reduktions- und Oxidationsschritt). Der pH-Wert musste nur beim „Carbonat-Schritt“ nachjustiert werden; wie dies geschah, wird leider nicht beschrieben. Spezielle Untersuchungen zur Extraktion (nach Tessier) von carbonatreichen Sedimenten wurden von Tack und Verloo (1996) durchgeführt. (Die Probe enthielt mehr als 15% Calciumcarbonat.) Auch sie stellten fest, dass die Carbonatauflösung im dafür vorgesehenen Schritt (1 M Natrium-Acetat, pH 5, L/S = 8) sehr unvollständig war. Daher führten sie eine Versuchsreihe durch, bei der sie a) das L/S-Verhältnis auf 50 erhöhten und gleichzeitig die Acetatkonzentration auf 0,02 mol/L senkten, b) diese und die „normale“ Extraktion zusätzlich unter pH-stat-Bedingungen durchführten und c) schließlich einfach die Menge der 1 M Lösung auf 50 mL/g erhöhten. Alle Extraktionslösungen hatten den Anfangs-pH-Wert 5. Die Autoren fanden, dass zwar bei allen Varianten mehr Carbonat gelöst wurde als in der normalen Tessier-Extraktion, aber keine Methode es vollständig zerstörte. Dafür machten sie kinetische Effekte verantwortlich. Der einfache Einsatz einer deutlich größeren Menge des gleichen Extraktionsmittels (Variante c) brachte, verglichen mit der „normalen“ Extraktion, die 6-fache Menge an Eisen und deutlich mehr Cd, Pb, Cu und Zn in Lösung. Vermutlich wurden hier bereits Fe-Oxide angegriffen. Als Ergebnis fassen die Autoren zusammen, dass keine der Methoden geeignet ist, eine sinnvolle Durchführung der Tessierextraktion bei Proben mit mehr als 10% Carbonat durchzuführen. Da die entsprechende BCR-Extraktion nicht mit einer Pufferlösung mit pH 5 sondern mit einer Essigsäurelösung mit pH 2,9 durchgeführt wird, ist eine direkte Übertragung dieser Ergebnisse allerdings nicht möglich.

Die aus diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse werden in der Arbeit von Tack und Verloo (1999) nicht verwertet: Es wurden Tessier-Extraktionen an sehr carbonatreichen Sedimenten (7,7 – 15,3% CaCO_3) ganz ohne Wiederholungsschritte durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass auch nach dem Schritt, der Carbonat lösen soll, noch sehr viel Ca freigesetzt wurde (besonders im Reduktions-Schritt). Wurde der Hydroxylaminhydrochlorid-Schritt als Einzelextraktion durchgeführt, dann wurde in aeroben Sedimenten deutlich weniger, in anaeroben aber mehr Eisen gelöst. Tack und Verloo vermuten, dass Carbonatummantelungen um Eisenoxide die Einzelextraktion der aeroben Sedimente stören; sie gehen davon aus, dass diese in der sequentiellen Extraktion bereits vor dem reduzierenden Schritt vollständig gelöst sind und daher die Reduktion nicht mehr behindern.

Im GSC (Geological Survey of Canada)-Extraktionsschema von Hall und Pelchat (1999) werden die ersten drei Extraktionsschritte (mittels einer Ammoniumacetat- und zwei verschiedenen konzentrierten Hydroxylaminhydrochloridlösungen) *grundsätzlich* einmal wiederholt, einfach weil festgestellt wurde, dass so pro Schritt mehr extrahierbar ist. Der Vergleich mit einer Tessier-Extraktion an einem Referenzboden mit 4% CaO zeigt, dass im Tessier-schema weniger Ca in den ersten beiden Schritten freigesetzt wird als im GSC-Schema, wo die Carbonat-Extraktion wiederholt wird. Gleichzeitig ist bei der Tessier-Extraktion, im Ge-

gensatz zum GSC-Schema, kaum Fe und damit verbunden Ni und V aus den Eisen- und Manganoxiden extrahierbar.

Gleyzes et al. (2001) untersuchten As in einem carbonathaltigen Boden (11,6% CaCO_3) und extrahierten hierfür *mehrmals* mit der Essigsäure/Acetat-Lösung des Tessier-Schemas. Dabei stellten sie fest, dass 25% des As in diesem Schritt in Lösung gingen, beim einfachen Tessier-schema aber fast alles im Rückstand verblieb. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Elemente oder Proben wurde nicht überprüft.

Auch in der Versuchsvorschrift für das BCR-Schema wird der Einsatz carbonatreicher Proben nicht explizit ausgeschlossen. Marin et al. (1997) geben hierzu folgenden allgemeinen Hinweis: „Care must be taken when this procedure is applied to sediments with different chemical composition (e.g. high content of carbonates). One must keep in mind that, to respect initial procedure, only solution/solid ratios shall be modified.“ Wie mit carbonatreichen Proben, die offensichtlich sehr häufig vorkommen, zu verfahren ist, bleibt dabei unklar.

Dodd et al. (2000) extrahierten ein anaerobes Schlammsediment nach dem BCR-Schema. Das Sediment wies einen Ca-Gehalt von etwa 4% und einen relativ hohen Eisenphosphatgehalt auf. Die Autoren konnten mit Cryo-SEM nachweisen, dass nach dem Schritt, der das Carbonat eigentlich lösen sollte, noch Calcitpartikel in den Proben sind. Sie führen dies auf die Anwesenheit des Eisenphosphats, das zum größten Teil im selben Schritt wie das Carbonat gelöst wird, zurück, und empfehlen Messungen des pH-Werts vor und nach der Extraktion.

Offensichtlich werden die Probleme, die durch einen hohen Carbonatanteil (oder andere basische Phasen) in den Proben entstehen, weitestgehend verdrängt. Anders ist es nicht zu erklären, dass eines der wenigen Sedimente, für das zertifizierte Werte der mittels BCR-Extraktion mobilisierbaren Anteile verfügbar sind (CRM 601), sehr wahrscheinlich carbonatreich ist (CaO-Gehalt 5,73% und C_{anorg} 1,79%, Sahuquillo et al., 1999). Sogar Änderungen der Versuchsdurchführung wurden anhand der mit diesem Sediment erzielten Extraktionsergebnisse durchgeführt:

Davidson et al. (1999) stellten fest, dass der pH-Wert der Extraktionslösung die Ausbeute im Reduktionsschritt entscheidend beeinflusst. Bei der Herstellung der Lösung gaben verschiedene Mitarbeiter reproduzierbar unterschiedliche Mengen Salpetersäure hinzu, um einen pH-Wert von 2 einzustellen.

Sahuquillo et al. (1999) variierten daraufhin den zweiten Extraktionsschritt anhand des zertifizierten Sediments CRM 601 (jeweils mit vorangegangener regulärer Extraktion mit Essigsäure). Sie änderten u.a. den pH-Wert der Hydroxylaminhydrochloridlösung zwischen 1,0 und 3,0. Die Extrakt-pH-Werte stiegen um etwa 0,5 bei einem Ausgangswert von pH 1 und um mehr als eine Einheit bei einem Ausgangswert von 3, was auf den Carbonatgehalt der Probe (die in diesem Schritt ja gar kein Carbonat mehr enthalten dürfte!) und die niedrigere Pufferkapazität der weniger sauren Lösung zurückgeführt wird. Während die extrahierbaren Mengen bei Extraktionslösungs-pH-Werten zwischen 1,8 und 3 relativ konstant niedrig blieben, stiegen die Werte für die Elemente Cr, Cu und Pb unterhalb pH 1,8 (was einem pH-Wert von etwa 3,4 im Extrakt entsprach!) dramatisch an.

Aufgrund dieser Ergebnisse erprobten Rauret et al. (1999) ein verändertes BCR-Schema: Es wurden genau vorgegebene Mengen an HNO_3 zu der Lösung für Schritt 2 der BCR-

Extraktion gegeben; ein pH-Wert von 1,5 in einer 0,5 M Hydroxylaminhydrochloridlösung wurde angestrebt. Aber auch hier wurde eine reproduzierbare Einstellung des pH-Wertes nicht erreicht. Der Extrakt für dasselbe Sediment hatte nach diesem Schritt einen pH-Wert von 2,9 nach dem Originalschema, von 1,5 nach dem modifizierten BCR-Schema. Entsprechend gab es im 2. und 3. Schritt große Unterschiede in der Extrahierbarkeit: Die extrahierte Menge war vor allem für Cu, aber auch für Cd, Cr, Ni, Pb und Zn im 2. Schritt bei kleinerem pH erheblich größer, entsprechend im 3. Schritt kleiner. Zurückgeführt wurde dies auf einen Angriff auch auf *kristalline* Oxide.

Mittlerweile hat sich dennoch das neue, „verbesserte“ Versuchsschema für die BCR-Extraktion durchgesetzt (Rauret und López-Sánchez, 2001): Es wird im Reduktionsschritt statt einer 0,1 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -Lösung mit einem pH-Wert von 2 eine 0,5 molare Lösung mit einem pH von 1,5 eingesetzt. Vielleicht wären einige der Probleme, die hier aufgetreten sind, durch eine mehrmalige Extraktion mit Essigsäure vermeidbar gewesen.

Wie aus all dem hervorgeht, werden sequentielle Extraktionen oft relativ gedankenlos durchgeführt. Dabei werden die Phasenzuordnungen einfach kritiklos übernommen oder aber Ergebnisse, die nicht so recht passen wollen, auf vermeintliche Mängel im Extraktionsschema geschoben. Dabei wäre die Qualität der Ergebnisse sicherlich mit relativ wenig Aufwand deutlich zu verbessern.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Durchführung der sequentiellen Extraktion nach dem BCR-Schema mit Auswertung durch Rückstandsanalytik (insbesondere RFA). Die Idee hierzu ist nicht gänzlich neu: Bereits Hirner und Xu (1991) untersuchten die Extraktionsrückstände von Ölschieferproben mittels RFA. Es fand jedoch keine quantitative Auswertung statt, sondern eher ein „Mustervergleich“ der Intensitäten der einzelnen Elemente.

Wie die Ergebnisse der hier durchgeführten Untersuchungen zeigen, ist auch eine quantitative Auswertung der Extraktionsergebnisse möglich und ergibt mit herkömmlichen, lösungsanalytisch gewonnenen Werten (ICP-AES) vergleichbare Ergebnisse.

Von Nachteil bei der Anwendung der RFA ist der relativ hohe Extraktionsaufwand, der pro Probe anfällt: Statt 1 g Feststoff einer Extraktionssequenz zu unterziehen, muss man hierfür sechs mal 5 g extrahieren. Dieser Aufwand wird jedoch durch die anschließende Analytik teilweise wieder ausgeglichen, wenn – wie hier – nicht nur einzelne Metalle, sondern auch die Haupt- und Nebenelemente bestimmt werden sollen: Innerhalb von etwa einer Stunde können alle Elemente mit der RFA vollautomatisch analysiert werden. Allerdings ist die Bestimmung der Extrakt-Eisengehalte zusätzlich für die Massenbilanzierung notwendig. Zusammen mit der röntgendiffraktometrischen Untersuchung erhält man so viele Informationen, die eine Interpretation der gefundenen Phasenzuordnungen erleichtern oder erst ermöglichen.

Die Extraktionsergebnisse der hier untersuchten Proben für sich betrachtet haben nur eine untergeordnete Bedeutung, da die Phasenzuordnung für ein bestimmtes Element von Probe zu Probe je nach deren Herkunft und Vorgeschichte völlig unterschiedlich sein kann und keinen festen Regeln unterliegt. Wichtig ist hier, ob die erzielten Ergebnisse schlüssig sind und die in der Probe vorliegende Phasenzuordnung richtig wiedergeben.

Aufgrund der RFA-Messwerte in Kombination mit den zugehörigen Diffraktogrammen konnte gezeigt werden, dass die BCR-Extraktion für carbonatreiche Proben teilweise völlig falsche Phasenzuordnungen liefert. Dabei ist nicht nur der Extraktionsschritt, in dem das Carbonat zerstört wird, betroffen, sondern u.U. die gesamte Extraktion. Die einzelnen Extraktionsschritte wurden wiederholt und die entstehenden Veränderungen analytisch verfolgt. Dabei stellte sich Folgendes heraus:

- Der erste Extraktionsschritt muss so lange wiederholt werden, bis der Extrakt-pH-Wert nur wenig von dem der eingesetzten Lösung abweicht. Nur so ist gewährleistet, dass man mit der Extraktion das erreicht, wofür sie konzipiert wurde: Auflösung des Carbonats *und* Desorption von austauschbaren Kationen.
- Durch die mehrfache Essigsäureextraktion werden die amorphen Eisenoxide so gut wie nicht angegriffen.
- Eine unvollständige Carbonatauflösung hat eine unvollständige Fe- und Mn-Oxid-Lösung im zweiten Extraktionsschritt und eine verstärkte Readsorption vieler Metallionen, vor allem von Cu und Pb, zur Folge.

- Die Wiederholung des Reduktionsschrittes (nach vollständiger Essigsäureextraktion) bringt in den hier analysierten Bodenproben nur relativ wenig an zusätzlichen Elementen in Lösung. Man kann daher darauf verzichten, ohne dass sich die Phasenzuordnungen deutlich ändern.
- Die Notwendigkeit einer Wiederholung des Oxidationsschrittes (Wasserstoffperoxid-Zugabe) ist leicht an der Heftigkeit der Reaktion zu erkennen.
- Wird Carbonat in den Oxidationsschritt hinein verschleppt, so können je nach Probe unterschiedliche Fällungsreaktionen (von z.B. Fe-Oxiden und Ca-Sulfat) auftreten.
- Die Selektivität der Extraktionen kann durch die Einhaltung der vorgegebenen Reaktionsbedingungen, insbesondere des pH-Wertes (ggf. durch Wiederholung der entsprechenden Schritte), deutlich erhöht werden. Dies wird auch dadurch bewirkt, dass die Verschleppungen von Phasen in andere Schritte sowie Readsorption weitestgehend verhindert werden. Ein *prinzipieller* Mangel an Selektivität (z.B. kann in Schritt E3 keine Unterscheidung nach Schadstoffen, die an organische Substanz oder an Sulfide gebundenen sind, getroffen werden), kann dadurch natürlich nicht ausgeglichen werden. Sollte die Selektivität des BCR-Schemas nicht ausreichend sein (s. Julia Creek-Probe), so muss auf eine andere, der Zusammensetzung der Probe besser angepasste, Extraktionssequenz ausgewichen werden.

Die Einhaltung der pH-Werte, die im Extraktionsschema vorgegeben sind, ist also extrem wichtig, wenn man sinnvolle und mit anderen Proben vergleichbare Phasenzuordnungen treffen will. Wiederholte Extraktionen bedeuten dabei zwar einen zusätzlichen Aufwand, stellen aber dennoch die einfachste Möglichkeit für eine sinnvolle Phasenzuordnung dar. Was nutzen schnell erzielte, aber falsche Ergebnisse?

Das BCR-Schema ist, wenn man die oben genannten Punkte beachtet und auch berücksichtigt, dass jede Phase Metallionen auf verschiedene Arten binden kann (z.B. fest in die Struktur eingebaut und adsorbiert), viel besser als oft behauptet wird. Bei Vergleichen mit anderen Extraktionsschemata schneidet es meist schlechter ab, weil es empfindlicher auf pH-Wert-Schwankungen reagiert. Hat man diese im Griff, so erhält man auch ordentliche Ergebnisse. So konnte gezeigt werden, dass die Phasenzuordnung für die beiden Bodenproben sich additiv aus denen der Ton- und Grobfractionen ergibt. Die Extraktionen von zwei Galvanikproben aus unterschiedlichen Chargen erbrachten die gleichen Ergebnisse, obwohl zwischen den Extraktionen mehr als 1 ½ Jahre lagen. Durch die routinemäßige Erfassung des pH-Wertes, der den Extraktionsverlauf maßgeblich steuert, lässt sich das BCR-Schema also auch auf carbonatreiche Proben anwenden.

Nicht geeignet ist das BCR-Schema allerdings für die Phasenzuordnung von Proben wie dem Julia Creek-Ölschiefer, denn in jedem Extraktionsschritt (vor allem E3) werden mehrere wichtige Phasen gleichzeitig angegriffen. Gute Dienste leistet es aber auch hier, wenn es um die *Einschätzung der Mobilisierbarkeit* von Schadstoffen geht.

Eine Änderung der pH-Werte durch das Probenmaterial kann nicht nur durch carbonatreiches Material bewirkt werden. Auch Huminstoffe, Aluminium-, Eisen- und Mangan-Oxide oder

Tonminerale besitzen pH-Wert-puffernde Wirkung. Materialien, die reich an solchen Phasen sind, wären für weitere Untersuchungen interessant. Auch die Auswirkung von wiederholten Reduktionsschritten auf die Extraktion von Proben, die besonders hohe Anteile an amorphen, reduzierbaren Oxiden aufweisen, müsste noch untersucht werden.

Rauret und López-Sánchez (2001) stellen für den zweiten Extraktionsschritt des BCR-Schemas eine etwas veränderte Arbeitsvorschrift vor. Hier wäre ein Vergleich der Extraktionsergebnisse nach der alten Versuchsvorschrift (unter Einbeziehung von pH-Wert-Überprüfung der Extrakte sowie gegebenenfalls Wiederholung einzelner Extraktionsschritte) mit den Ergebnissen für die neue Vorschrift interessant. Insbesondere die Anwendung auf die Probe CRM 601, für die in Ringversuchen eine schlechte Übereinstimmung der Extraktionsergebnisse für den 2. und 3. Extraktionsschritt gefunden wurde (Sahuquillo et al., 1999), bietet sich hier an. Es ist möglich, dass die genannten Differenzen weniger durch einen prinzipiell zu niedrigen pH-Wert der Extraktionslösung verursacht werden, sondern viel mehr durch pH-Wert-Änderungen, die durch die Probe selbst verursacht werden, und die durch vollständige Extraktion im ersten Schritt vermieden werden könnten.

Aufgrund der Ähnlichkeit des BCR-Schemas mit vielen anderen Extraktionssequenzen müssten die hier gewonnenen Ergebnisse qualitativ auf diese übertragbar sein. Vor allem die Durchführung entsprechender Versuche anhand des Tessier-Schemas ist hier von Interesse.

Anhang

Tabellen

- A.1 Messparameter und Kalibrationsdaten für die RFA-Messungen
- A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten
- A.3 Auf die eingesetzte Trockenmasse bezogene RFA-Werte und Ergebnisunsicherheiten
- A.4 XRD-Integrale: Peakflächen pro g eingesetzte Trockenmasse Feststoff
- A.5 AAS-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten
- A.6 ICP-AES-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten
- A.7 Restgehalte nach den Extraktionen, berechnet aus den ICP-AES-Daten bzw. den RFA-Daten
- A.8 Extinktionswerte sowie auf die Trockenmasse bezogene Extinktionen und $Q_{4/6}$ -Werte

Graphische Darstellungen

- A.9 Extraktionsverlauf für GalvR (Extraktion E1/4E2/4E3/2), GalvG (Extraktion E1/4E2/3E3), und JCv (Extraktion E1/4E2/2E3/2)
- A.10 Auswirkungen der Mehrfachextraktionen mit Essigsäure (E1) (GalvR, GalvG und JCv)
- A.11 Auswirkungen der Mehrfachextraktionen mit Hydroxylaminhydrochlorid (E2) (GalvR, GalvG und JCv)
- A.12 Vergleich GalvR, GalvG, GalvT, sowie ZR, ZG, ZT und JCv und JC
- A.13 Vergleich der Extraktionsergebnisse aus ICP-AES- und RFA-Messungen (GalvG (neu), ZR, ZG, ZT, JCv, JC)

A.1 Messparameter und Kalibrationsdaten für die RFA-Messungen.

MPS Name	Kristall	Ordnung	Winkel [° 2 Theta]	Kollimator [°]	FC: LL/UL	SC: LL/UL	Filter	kV/ma	Kalibration			
									Komp.	extrakt.qan Interf. sigma	puzzle.qan Interf. sigma	
Na KA1,2lex	OVO55	1	25,872	0,4	0,78/2,82C		-	30/ 95	Na2O	0,19 %	0,19 %	
Mg KA1,2lex	OVO55	1	21,422	0,4	0,91/2,79C		-	30/ 95	MgO	0,16 %	0,15 %	
Al KA1,2lex	PET	1	145,110	0,15	0,88/2,79C		-	30/ 90	Al2O3	0,93 %	1,06 %	
Si KA1,2lex	PET	1	109,174	0,15	0,98/2,75C		-	22/ 60	SiO2	3,69 %	2,92 %	
P KA1,2lex	PET	1	89,518	0,15	1,10/2,57C		-	30/ 95	P	79 µg/g	60 µg/g	Ca 2.O.
S KA1,2lex	PET	1	75,818	0,15	1,20/2,57C		-	30/ 95	S	49 µg/g	425 µg/g	
K KA1,2lex	PET	1	50,678	0,15	1,03/2,65C		-	30/ 95	K2O	0,06 %	0,08 %	
Ca KA1,2lex	PET	1	45,190	0,15	1,15/2,60C		-	35/ 80	CaO	0,09 %		
Ca KA1,2kv	PET	1	45,190	0,15	1,15/2,60C		-	35/50	CaO		0,21 %	
Ti KA1,2lex	LiF 100	1	86,174	0,15	1,15/2,50C		-	40/ 70	TiO2	0,03 %	0,05 %	
V KA1,2lex	LiF 110	1	123,288	0,15	1,20/2,70C		-	40/ 70	V	1,7 µg/g	1,5 µg/g	Ti
Cr KA1,2lex	LiF 100	1	69,358	0,15	1,15/2,55C		-	40/ 70	Cr	4,6 µg/g		
Mn KA1,2lex	LiF 100	1	62,986	0,15	0,44/2,50C		-	50/ 55	Mn	34 µg/g	29 µg/g	
Fe KA1,2lex	LiF 100	1	57,520	0,15	0,56/2,40C	0,51/2,50	al 200µm	50/ 15	Fe2O3	0,07 %	0,13 %	
Co KA1,2lex	LiF 110	1	77,944	0,15	1,35/2,28C		-	50/ 55	Co	1,4 µg/g	1,7 µg/g	Fe
Ni KA1,2lex	LiF 100	1	48,662	0,15	0,49/2,48C	0,81/2,11	-	60/ 45	Ni	3,2 µg/g	3,4 µg/g	Co/Cr
Cu KA1,2lex	LiF 100	1	45,016	0,15	0,96/2,40C	0,71/2,30	-	60/ 45	Cu	2,4 µg/g	11,8 µg/g	
Zn KA1,2lex	LiF 100	1	41,786	0,15	0,78/2,30C	0,64/2,33	-	60/ 45	Zn	5,4 µg/g	5,9 µg/g	
As KB1lex	LiF 100	1	30,434	0,15	1,40/2,38C	0,83/2,18	-	60/ 50	As	3,0 µg/g	6,5 µg/g	
Rb KA1,2lex	LiF 100	1	26,594	0,15	1,30/2,25C	0,71/2,25	-	60/ 45	Rb	2,4 µg/g	2,4 µg/g	
Sr KA1,2lex	LiF 100	1	25,126	0,15	1,30/2,30C	0,76/2,21	-	60/ 45	Sr	5,3 µg/g	7,9 µg/g	
Y KA1,2lex	LiF 100	1	23,758	0,15	1,10/2,28C	0,81/2,21	-	60/ 45	Y	0,8 µg/g	1,6 µg/g	Rb
Zr KA1lex	LiF 100	1	22,512	0,15		0,66/2,18	-	60/ 45	Zr	8,0 µg/g	12,4 µg/g	Sr
Mo KA1lex	LiF 110	1	28,882	0,15		0,83/2,06	-	60/ 45	Mo	0,3 µg/g	0,6 µg/g	Zr
Ba LA1lex	LiF 100	1	87,178	0,15	1,35/2,35C		-	60/ 45	Ba	Ti 29 µg/g	Ti 25 µg/g	
Pb LB1lex	LiF 100	1	28,234	0,15	0,96/2,33C	0,81/2,21	-	60/ 45	Pb	2,3 µg/g	3,0 µg/g	

MPS Name	Untergrundmesspunkte extrakt.qan		Messzeit [s]	Untergrundmesspunkte sediment.qan		Messzeit [s]	Untergrundmesspunkte puzzle.qan		Nwg. [µg/g]	Kalibrationsbereiche			
	[° 2 Theta]			[° 2 Theta]			[° 2 Theta]			extrakt.qan von bis	sediment.qan von bis	puzzle.qan von bis	
Na KA1,2lex	23,766/24,129/28,227/29,098	30		24,400/27,458	40		24,400/27,458	40	21	0,05 %	2,46 %	0,05 %	2,46 %
Mg KA1,2lex	19,496/20,019/23,003/23,981	30		20,127/20,422/23,717	30		20,127/20,422/23,717	30	7	0,21 %	4,98 %	0,21 %	4,98 %
Al KA1,2lex	140,464	20		140,464	20		140,464	20	9	3,06 %	15,49 %	2,30 %	15,49 %
Si KA1,2lex	112,906	20		11,692	20		11,692	20	18	15,28 %	34,92 %	15,28 %	34,92 %
P KA1,2lex	90,755	30		88,466/90,755	30		88,466/90,755	30	3	175 µg/g	3000 µg/g	175 µg/g	3000 µg/g
S KA1,2lex	77,251	30		76,669	30		77,003	30	2	97 µg/g	999 µg/g	97 µg/g	15700 µg/g
K KA1,2lex	51,822	20		51,822	20		51,822	20	5	0,17 %	2,80 %	0,17 %	2,80 %
Ca KA1,2lex	45,528	20		44,233	40				5	0,07 %	5,91 %		
Ca KA1,2kv							44,233	40	5			0,07 %	14,63 %
Ti KA1,2lex	84,896	30		85,254	20		85,254	20	5	0,20 %	2,02 %	0,20 %	2,02 %
V KA1,2lex	122,38	40		122,38	60		122,38	60	3	35 µg/g	247 µg/g	35 µg/g	247 µg/g
Cr KA1,2lex	68,501	40		70,365	40		70,365	40	2	16 µg/g	410 µg/g	16 µg/g	410 µg/g
Mn KA1,2lex	64,393	30		64,393	40		64,393	40	2	262 µg/g	9700 µg/g	235 µg/g	10110 µg/g
Fe KA1,2lex	58,441	20		59,507	20		59,507	20	5	1,40 %	13,12 %	1,45 %	13,12 %
Co KA1,2lex	79,060	40		79,060	60		79,060	60	1,2	5 µg/g	130 µg/g	5 µg/g	130 µg/g
Ni KA1,2lex	47,904/49,599	35		47,904/49,347	40		47,904/49,347	40	1	8 µg/g	300 µg/g	8 µg/g	300 µg/g
Cu KA1,2lex	45,703	30		45,703	50		45,703	50	1	5 µg/g	390 µg/g	5 µg/g	2950 µg/g
Zn KA1,2lex	42,688	30		42,688	40		42,688	40	1	31 µg/g	3800 µg/g	31 µg/g	3800 µg/g
As KB1lex	29,649/32,420	50		29,263/32,420	60		29,263/32,420	60	7	3 µg/g	412 µg/g	3 µg/g	626 µg/g
Rb KA1,2lex	25,814/27,083	30		25,966/27,083	30		25,966/27,083	30	1	16 µg/g	237 µg/g	16 µg/g	237 µg/g
Sr KA1,2lex	25,543/25,814	30		24,543/25,650	40		24,543/25,650	40	1	26 µg/g	405 µg/g	26 µg/g	405 µg/g
Y KA1,2lex	23,194/24,556	50		23,334/24,556	40		23,334/24,556	40	1	11 µg/g	39 µg/g	11 µg/g	44 µg/g
Zr KA1lex	20,751/23,093	40		20,751/23,093	30		20,751/23,093	30	1	192 µg/g	500 µg/g	105 µg/g	500 µg/g
Mo KA1lex	27,831/28,275/29,510	45		27,967/29,510	60		27,967/29,510	60	0,5	0,3 µg/g	18,0 µg/g	0,3 µg/g	19,0 µg/g
Ba LA1lex	88,174	35		88,174	50		88,174	50	8	118 µg/g	1210 µg/g	118 µg/g	1210 µg/g
Pb LB1lex	27,566/28,687	35		27,646/28,710	40		27,646/28,710	40	3	10 µg/g	2700 µg/g	10 µg/g	552 µg/g

FC = Durchflusszähler, SC = Szintillationszähler, Komp. = Komponente, Interf. = Interferenzen, Nwg. = Nachweisgrenze, LL/UL = unterer und oberer Diskriminatorschwellenwert, extrakt.qan, puzzle.qan, sediment.qan = Namen der benutzten Messprogramme

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 1

	Einwaage			RFA-Messwerte									
	<i>f</i> [g/g]	40 °C [g]	105 °C [g]	Na [%]	Mg [%]	Al [%]	Si [%]	P [µg/g]	S [µg/g]	K [%]	Ca [%]	Ti [%]	V [µg/g]
Galvanikböden													
Galvanik roh													
E0	1,0367			0,33	2,60	5,03	25,35	1639	1684	1,37	5,95	0,28	73
E0	1,0367			0,33	2,57	5,01	25,18	1645	1700	1,37	5,94	0,28	71
E0	1,0367			0,33	2,60	5,02	25,07	1634	1703	1,37	5,94	0,28	72
E0	1,0367			0,33	2,60	5,03	25,35	1639	1684	1,37	5,95	0,28	73
E0	1,0367			0,33	2,57	5,01	25,18	1645	1700	1,37	5,94	0,28	71
E0	1,0367			0,33	2,60	5,02	25,07	1634	1703	1,37	5,94	0,28	72
E0	1,0367			0,33	2,64	5,10	25,62	1638	1758	1,39	6,02	0,29	73
E1/1	1,0367	10,3720	10,0048	0,33	1,98	5,25	27,19	1594	1160	1,44	3,32	0,31	80
E1/1	1,0367	10,3676	10,0006	0,33	2,00	5,11	27,11	1592	1098	1,42	3,37	0,31	78
E1/1E2/1	1,0367	10,3683	10,0013	0,34	1,60	5,23	28,63	1514	986	1,48	2,17	0,31	78
E1/1E2/1	1,0367	10,3630	9,9961	0,34	1,58	5,17	28,39	1510	974	1,47	2,12	0,32	78
E1/1E2/1E3	1,0367	10,3674	10,0004	0,37	0,81	5,55	32,97	1455	<	1,60	0,20	0,36	74
E1/1E2/1E3	1,0367	10,3657	9,9987	0,36	0,83	5,64	32,73	1453	<	1,61	0,19	0,35	75
E1/2	1,0367	10,3694	10,0023	0,33	1,09	5,35	29,09	1577	1101	1,54	1,04	0,32	82
E1/2	1,0367	10,3672	10,0002	0,33	1,12	5,48	29,03	1635	1194	1,57	1,09	0,32	85
E1/2E2/1	1,0367	10,3668	9,9998	0,35	0,78	5,25	30,12	1298	1020	1,53	0,36	0,33	78
E1/2E2/1	1,0367	10,3702	10,0031	0,35	0,80	5,38	30,33	1299	1069	1,55	0,36	0,34	82
E1/2E2/1E3	1,0367	10,3673	10,0003	0,34	0,83	5,78	32,33	1456	<	1,64	0,17	0,35	76
E1/2E2/1E3	1,0367	10,3695	10,0024	0,34	0,84	5,85	32,57	1472	<	1,64	0,17	0,36	74
E1/3	1,0367	10,3671	10,0001	0,35	0,84	5,35	29,74	1490	1120	1,55	0,51	0,33	84
E1/3	1,0367	10,3707	10,0036	0,33	0,87	5,47	29,62	1539	1147	1,58	0,52	0,33	86
E1/3E2/1	1,0367	10,3699	10,0028	0,34	0,76	5,38	30,54	1089	1039	1,55	0,22	0,33	80
E1/3E2/1	1,0367	10,3698	10,0027	0,34	0,75	5,35	30,27	1089	1037	1,56	0,22	0,33	80
E1/3E2/1E3	1,0367	10,3680	10,0010	0,36	0,77	5,53	32,83	1246	<	1,61	0,16	0,36	75
E1/3E2/1E3	1,0367	10,3674	10,0004	0,35	0,75	5,39	32,16	1204	<	1,54	0,16	0,35	69
E1/4	1,0367	10,3707	10,0036	0,33	0,87	5,43	29,99	1466	1088	1,59	0,36	0,33	87
E1/4	1,0367	10,3664	9,9994	0,33	0,86	5,33	30,13	1451	1075	1,58	0,36	0,33	85
E1/4E2/1	1,0367	10,3680	10,0010	0,35	0,78	5,11	31,30	868	949	1,55	0,17	0,34	77
E1/4E2/2	1,0367	10,3661	9,9991	0,35	0,78	5,14	31,65	790	934	1,57	0,16	0,34	78
E1/4E2/2	1,0367	10,3707	10,0036	0,34	0,77	5,12	31,43	780	916	1,56	0,16	0,34	77
E1/4E2/3	1,0367	10,3705	10,0034	0,36	0,72	4,84	31,58	696	844	1,53	0,16	0,33	74
E1/4E2/3	1,0367	10,3638	9,9969	0,35	0,75	5,00	31,69	723	877	1,55	0,16	0,34	75
E1/4E2/4	1,0367	10,3695	10,0024	0,34	0,76	5,14	31,54	746	926	1,58	0,15	0,33	75
E1/4E2/4	1,0367	10,3661	9,9991	0,34	0,74	5,02	30,97	727	897	1,56	0,15	0,32	75
E1/4E2/1E3	1,0367	10,3663	9,9993	0,33	0,84	5,71	32,85	429	<	1,66	0,15	0,35	77
E1/4E2/1E3	1,0367	10,3663	9,9993	0,33	0,84	5,72	33,18	409	<	1,68	0,15	0,35	77
E1/4E2/2E3	1,0367	10,3673	10,0003	0,33	0,83	5,72	33,05	371	<	1,69	0,16	0,35	77
E1/4E2/2E3	1,0367	10,3695	10,0024	0,33	0,82	5,73	32,99	356	<	1,68	0,15	0,36	76
E1/4E2/3E3	1,0367	10,3648	9,9979	0,33	0,86	5,97	33,29	422	<	1,72	0,16	0,36	79
E1/4E2/4E3	1,0367	10,3704	10,0033	0,34	0,80	5,66	33,49	312	<	1,69	0,16	0,35	74
E1/4E2/4E3	1,0367	10,3654	9,9985	0,33	0,80	5,64	33,44	339	<	1,67	0,15	0,35	74
E1/4E2/4E3/2	1,0367	10,3629	9,9960	0,35	0,74	5,20	33,24	256	<	1,59	0,15	0,34	74
E1/4E2/4E3/2	1,0367	10,3649	9,9980	0,34	0,83	5,80	33,59	285	<	1,68	0,16	0,35	76

Messwerte außerhalb des Kalibrationsbereiches sind grau hinterlegt. $f = (\text{Masse bei } 40\text{ °C getrocknet}) / (\text{Masse bei } 105\text{ °C getrocknet})$

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 2

	RFA-Messwerte														
	Cr [µg/g]	Mn [µg/g]	Fe [%]	Co [µg/g]	Ni [µg/g]	Cu [µg/g]	Zn [µg/g]	As [µg/g]	Rb [µg/g]	Sr [µg/g]	Y [µg/g]	Zr [µg/g]	Mo [µg/g]	Ba [µg/g]	Pb [µg/g]
Galvanikböden															
Galvanik roh															
E0	74	1447	1,87	22	1398	128	468	85	113	74	19	152	0,7	489	610
E0	79	1446	1,87	21	1390	128	465	84	113	74	19	146	0,8	491	609
E0	101	1456	1,90	22	1397	127	467	86	113	73	19	148	0,8	482	610
E0	74	1447	1,87	22	1398	128	468	85	113	74	19	152	0,7	489	610
E0	79	1446	1,87	21	1390	128	465	84	113	74	19	146	0,8	491	609
E0	101	1456	1,90	22	1397	127	467	86	113	73	19	148	0,8	482	610
E0	76	1463	1,90	22	1414	129	473	86	114	75	19	154	1,1	491	616
E1/1	93	863	2,17	22	1026	144	422	92	131	58	21	145	1,0	481	697
E1/1	81	860	2,13	21	1006	141	413	88	129	56	20	146	0,7	475	687
E1/1E2/1	88	508	2,21	20	959	144	400	90	133	50	22	158	1,3	374	730
E1/1E2/1	95	503	2,20	20	949	143	394	89	132	50	22	157	0,8	377	725
E1/1E2/1E3	124	407	2,27	16	625	57	327	82	141	46	17	184	0,7	314	438
E1/1E2/1E3	89	399	2,23	16	629	56	326	82	139	45	17	181	1,0	306	433
E1/2	111	621	2,31	19	837	145	389	93	140	48	23	161	1,1	403	730
E1/2	101	687	2,38	20	874	149	406	96	143	49	22	143	1,1	421	754
E1/2E2/1	100	438	2,17	16	666	145	345	80	139	45	23	163	1,4	337	733
E1/2E2/1	100	439	2,19	15	665	146	345	79	140	46	23	163	1,0	336	728
E1/2E2/1E3	92	375	2,17	14	337	73	263	78	142	46	14	178	1,0	317	471
E1/2E2/1E3	88	379	2,20	15	364	73	272	80	142	47	15	179	0,9	318	468
E1/3	88	550	2,33	17	729	142	367	90	141	46	23	165	1,4	376	733
E1/3	97	536	2,37	19	748	145	375	91	143	47	22	162	1,1	392	743
E1/3E2/1	105	396	2,09	13	504	132	310	73	140	45	22	159	1,3	314	639
E1/3E2/1	93	397	2,08	14	507	131	309	72	140	44	22	158	1,1	311	637
E1/3E2/1E3	102	358	2,06	13	218	74	245	74	141	46	17	184	0,7	314	438
E1/3E2/1E3	138	338	1,96	11	173	63	220	70	134	45	15	184	1,0	311	477
E1/4	111	457	2,45	18	667	133	354	85	146	50	22	148	0,8	358	752
E1/4	100	460	2,41	16	666	131	350	84	144	49	22	155	0,7	361	741
E1/4E2/1	93	348	1,97	13	383	106	266	64	141	48	21	162	1,3	297	537
E1/4E2/2	118	335	1,89	14	302	103	239	61	140	48	21	173	0,8	291	462
E1/4E2/2	90	339	1,89	15	300	102	241	64	140	48	20	161	1,0	294	467
E1/4E2/3	111	324	1,78	12	247	97	217	61	138	48	20	160	0,7	287	420
E1/4E2/3	95	324	1,79	12	251	96	219	61	139	48	20	166	1,0	289	422
E1/4E2/4	99	324	1,76	12	223	94	207	61	137	48	19	162	1,2	288	392
E1/4E2/4	111	325	1,79	12	225	96	211	62	140	48	19	139	0,8	287	405
E1/4E2/1E3	192	331	1,89	13	165	59	211	63	141	50	13	181	0,6	299	322
E1/4E2/1E3	107	327	1,80	13	97	61	193	64	141	50	13	173	0,9	304	324
E1/4E2/2E3	92	331	1,80	12	85	57	190	64	143	50	13	176	0,8	304	329
E1/4E2/2E3	116	323	1,73	10	64	60	177	64	140	50	13	175	1,0	295	323
E1/4E2/3E3	122	339	1,84	13	82	66	193	67	146	51	12	158	0,9	307	340
E1/4E2/4E3	97	326	1,69	13	57	59	174	64	140	51	13	161	0,6	302	327
E1/4E2/4E3	125	320	1,69	12	56	58	172	64	138	50	14	180	0,6	301	315
E1/4E2/4E3/2	108	315	1,64	10	58	56	169	62	139	50	12	154	0,5	296	323
E1/4E2/4E3/2	162	327	1,72	11	65	59	175	64	139	50	12	161	0,8	302	326

Messwerte außerhalb des Kalibrationsbereiches sind grau hinterlegt. f = (Masse bei 40 °C getrocknet)/(Masse bei 105 °C getrocknet)

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 3

	Ergebnisunsicherheiten									
	Na [%]	Mg [%]	Al [%]	Si [%]	P [µg/g]	S [µg/g]	K [%]	Ca [%]	Ti [%]	V [µg/g]
Galvanikböden										
Galvanik roh										
E0	0,20	0,20	1,03	3,73	93	187	0,06	0,10	0,03	2
E0	0,20	0,20	1,03	3,74	93	189	0,06	0,10	0,03	2
E0	0,20	0,20	1,03	3,75	93	189	0,06	0,10	0,03	2
E0	0,20	0,20	1,03	3,73	93	187	0,06	0,10	0,03	2
E0	0,20	0,20	1,03	3,74	93	189	0,06	0,10	0,03	2
E0	0,20	0,20	1,03	3,75	93	189	0,06	0,10	0,03	2
E0	0,20	0,20	1,02	3,71	93	196	0,06	0,10	0,03	2
E1/1	0,20	0,17	1,01	3,65	92	123	0,06	0,09	0,03	2
E1/1	0,20	0,18	1,02	3,65	92	116	0,06	0,09	0,03	2
E1/1E2/1	0,20	0,17	1,01	3,66	89	103	0,06	0,09	0,03	2
E1/1E2/1	0,20	0,16	1,02	3,65	89	101	0,06	0,09	0,03	2
E1/1E2/1E3	0,19	0,16	0,99	4,01	88	63	0,06	0,10	0,03	2
E1/1E2/1E3	0,20	0,16	0,99	3,98	87	63	0,06	0,10	0,03	2
E1/2	0,20	0,16	1,00	3,67	91	116	0,06	0,09	0,03	2
E1/2	0,20	0,16	1,00	3,67	93	127	0,06	0,09	0,03	2
E1/2E2/1	0,20	0,16	1,01	3,73	84	107	0,06	0,09	0,03	2
E1/2E2/1	0,20	0,16	1,00	3,74	84	112	0,06	0,09	0,03	2
E1/2E2/1E3	0,20	0,16	0,98	3,93	88	63	0,06	0,10	0,03	2
E1/2E2/1E3	0,20	0,16	0,97	3,96	88	63	0,06	0,10	0,03	2
E1/3	0,20	0,16	1,00	3,70	89	118	0,06	0,09	0,03	2
E1/3	0,20	0,16	1,00	3,70	90	121	0,06	0,09	0,03	2
E1/3E2/1	0,20	0,16	1,00	3,76	80	109	0,06	0,10	0,03	2
E1/3E2/1	0,20	0,16	1,00	3,74	80	108	0,06	0,10	0,03	2
E1/3E2/1E3	0,20	0,16	0,99	4,00	83	63	0,06	0,10	0,03	2
E1/3E2/1E3	0,20	0,16	1,00	3,91	82	63	0,06	0,10	0,03	2
E1/4	0,20	0,16	1,00	3,72	88	114	0,06	0,09	0,03	2
E1/4	0,20	0,16	1,01	3,73	87	113	0,06	0,09	0,03	2
E1/4E2/1	0,20	0,16	1,02	3,82	78	99	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/2	0,20	0,16	1,02	3,86	78	97	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/2	0,20	0,16	1,02	3,83	78	95	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/3	0,20	0,16	1,04	3,85	79	87	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/3	0,20	0,16	1,03	3,86	78	91	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/4	0,20	0,16	1,02	3,85	78	96	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/4	0,20	0,16	1,03	3,79	78	93	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/1E3	0,20	0,16	0,98	4,00	82	63	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/1E3	0,20	0,16	0,98	4,04	82	63	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/2E3	0,20	0,16	0,98	4,02	83	63	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/2E3	0,20	0,16	0,98	4,02	83	63	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/3E3	0,20	0,16	0,97	4,06	82	63	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/4E3	0,20	0,16	0,98	4,09	84	63	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/4E3	0,20	0,16	0,99	4,08	84	63	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/4E3/2	0,20	0,16	1,01	4,05	86	63	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/4E3/2	0,20	0,16	0,98	4,10	85	63	0,06	0,10	0,03	2

Messwerte außerhalb des Kalibrationsbereiches sind grau hinterlegt. f = (Masse bei 40 °C getrocknet)/ (Masse bei 105 °C getrocknet)

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 4

	Ergebnisunsicherheiten														
	Cr [µg/g]	Mn [µg/g]	Fe [%]	Co [µg/g]	Ni [µg/g]	Cu [µg/g]	Zn [µg/g]	As [µg/g]	Rb [µg/g]	Sr [µg/g]	Y [µg/g]	Zr [µg/g]	Mo [µg/g]	Ba [µg/g]	Pb [µg/g]
Galvanikböden															
Galvanik roh															
E0	5	33	0,08	1	26	2	5	3	2	6	1	12	0,3	29	2
E0	5	33	0,08	1	26	2	5	3	2	6	1	12	0,3	29	2
E0	5	33	0,08	1	26	2	5	3	2	6	1	12	0,3	29	2
E0	5	33	0,08	1	26	2	5	3	2	6	1	12	0,3	29	2
E0	5	33	0,08	1	26	2	5	3	2	6	1	12	0,3	29	2
E0	5	33	0,08	1	26	2	5	3	2	6	1	12	0,3	29	2
E0	5	33	0,08	1	26	2	5	3	2	6	1	11	0,3	29	2
E1/1	5	34	0,08	1	19	3	5	3	3	6	1	12	0,3	29	2
E1/1	5	34	0,08	1	19	3	5	3	3	6	1	12	0,3	29	2
E1/1E2/1	5	34	0,08	1	18	3	5	3	3	6	1	11	0,3	30	2
E1/1E2/1	5	34	0,08	1	18	3	5	3	3	6	1	11	0,3	30	2
E1/1E2/1E3	5	34	0,08	2	11	2	5	3	3	6	1	10	0,3	31	2
E1/1E2/1E3	5	34	0,08	2	11	2	5	3	3	6	1	10	0,3	31	2
E1/2	5	34	0,08	1	15	3	5	3	3	6	1	11	0,3	30	2
E1/2	5	34	0,08	1	16	3	5	3	3	6	1	12	0,3	30	2
E1/2E2/1	5	34	0,08	2	12	3	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/2E2/1	5	34	0,08	2	12	3	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/2E2/1E3	5	34	0,08	2	6	2	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/2E2/1E3	5	34	0,08	2	7	2	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/3	5	34	0,08	2	13	3	5	3	3	6	1	11	0,3	30	2
E1/3	5	34	0,08	1	14	3	5	3	3	6	1	11	0,3	30	2
E1/3E2/1	5	34	0,08	2	9	3	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/3E2/1	5	34	0,08	2	9	3	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/3E2/1E3	5	34	0,08	2	4	2	5	3	3	6	1	10	0,3	31	2
E1/3E2/1E3	5	34	0,08	2	4	2	5	3	3	6	1	10	0,3	31	2
E1/4	5	34	0,08	2	12	3	5	3	3	6	1	12	0,3	30	2
E1/4	5	34	0,08	2	12	3	5	3	3	6	1	11	0,3	30	2
E1/4E2/1	5	34	0,08	2	7	2	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/4E2/2	5	34	0,08	2	6	2	5	3	3	6	1	11	0,3	32	2
E1/4E2/2	5	34	0,08	2	6	2	5	3	3	6	1	11	0,3	32	2
E1/4E2/3	5	34	0,08	2	5	2	5	3	3	6	1	11	0,3	32	2
E1/4E2/3	5	34	0,08	2	5	2	5	3	3	6	1	11	0,3	32	2
E1/4E2/4	5	34	0,08	2	4	2	5	3	3	6	1	11	0,3	32	2
E1/4E2/4	5	34	0,08	2	4	2	5	3	3	6	1	12	0,3	32	2
E1/4E2/1E3	5	34	0,08	2	4	2	5	3	3	6	1	10	0,3	31	2
E1/4E2/1E3	5	34	0,08	2	3	2	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/4E2/2E3	5	34	0,08	2	3	2	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/4E2/2E3	5	34	0,08	2	3	2	5	3	3	6	1	11	0,3	32	2
E1/4E2/3E3	5	34	0,08	2	3	2	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/4E2/4E3	5	34	0,08	2	3	2	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/4E2/4E3	5	34	0,08	2	3	2	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/4E2/4E3/2	5	35	0,08	2	3	2	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/4E2/4E3/2	5	34	0,08	2	3	2	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2

Messwerte außerhalb des Kalibrationsbereiches sind grau hinterlegt. f = (Masse bei 40 °C getrocknet)/ (Masse bei 105 °C getrocknet)

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 5

	Einwaage			RFA-Messwerte									
	<i>f</i> [g/g]	40 °C [g]	105 °C [g]	<i>Na</i> [%]	<i>Mg</i> [%]	<i>Al</i> [%]	<i>Si</i> [%]	<i>P</i> [µg/g]	<i>S</i> [µg/g]	<i>K</i> [%]	<i>Ca</i> [%]	<i>Ti</i> [%]	<i>V</i> [µg/g]
<i>Galvanik grob neu</i>													
E0	1,0187			0,33	3,03	4,58	24,40	1450	978	1,20	6,66	0,28	64
E0	1,0187			0,33	3,08	4,51	24,02	1444	1010	1,20	6,68	0,28	63
E1/4	1,0187	10,1898	10,0031	0,36	0,83	5,23	31,03	1325	1002	1,55	0,34	0,32	82
E1/4	1,0187	10,1823	9,9957	0,35	0,83	5,30	30,94	1317	1003	1,59	0,34	0,34	85
E1/4E2/2	1,0187	10,1892	10,0025	0,36	0,75	4,92	31,74	769	836	1,49	0,15	0,33	71
E1/4E2/2	1,0187	10,1849	9,9983	0,36	0,77	5,11	32,04	801	874	1,54	0,16	0,33	74
E1/4E2/2E3/1	1,0187	10,1836	9,9970	0,39	0,72	4,99	34,88	684	<	1,56	0,15	0,36	68
E1/4E2/2E3/1	1,0187	10,1881	10,0014	0,38	0,74	5,16	34,41	675	<	1,58	0,15	0,35	69
<i>Galvanik grob alt</i>													
E0	1,0120			0,36	3,07	4,73	25,51	1450	1019	1,27	6,70	0,28	65
E0	1,0120			0,36	3,09	4,75	25,55	1454	1020	1,28	6,73	0,28	66
E0	1,0120			0,34	2,95	4,54	24,35	1407	986	1,23	6,46	0,27	64
E0	1,0120			0,35	3,01	4,63	24,99	1443	1041	1,25	6,58	0,28	65
E0	1,0120			0,35	3,00	4,63	24,89	1146	1022	1,25	6,55	0,28	65
E0	1,0120			0,35	3,01	4,63	24,86	1439	1022	1,25	6,56	0,28	64
E1/1	1,0120	10,1231	10,0031	0,36	2,19	5,12	27,87	1510	941	1,40	3,83	0,31	74
E1/1E2/1	1,0120	10,1253	10,0052	0,37	1,80	5,00	29,03	1431	832	1,39	2,59	0,31	71
E1/1E2/1E3	1,0120	10,1322	10,0121	0,37	0,83	5,63	33,16	1468	37	1,56	0,20	0,35	71
E1/2	1,0120	10,1283	10,0082	0,38	1,19	5,38	30,70	1551	983	1,53	1,20	0,33	76
E1/2E2/1	1,0120	10,1223	10,0023	0,38	0,76	5,31	32,55	1119	1003	1,53	0,27	0,34	73
E1/2E2/1E3	1,0120	10,1249	10,0048	0,36	0,80	5,68	33,02	1481	31	1,59	0,17	0,35	71
E1/3	1,0120	10,1277	10,0076	0,37	0,84	5,47	30,87	1495	1073	1,55	0,46	0,33	79
E1/3E2/1	1,0120	10,1273	10,0072	0,38	0,74	5,34	32,53	857	1016	1,55	0,19	0,34	73
E1/3E2/1E3	1,0120	10,1244	10,0043	0,36	0,76	5,65	32,65	1279	44	1,63	0,16	0,35	74
E1/4	1,0120	10,1264	10,0063	0,36	0,81	5,65	31,51	1440	1031	1,58	0,32	0,34	79
E1/4E2/1	1,0120	10,1235	10,0035	0,37	0,74	5,36	31,70	874	974	1,52	0,18	0,34	72
E1/4E2/1E3	1,0120	10,1251	10,0050	0,39	0,74	5,54	34,31	1182	5	1,63	0,16	0,37	74
E1/4	1,0120	10,1236	10,0036	0,36	0,83	5,73	31,33	1459	1072	1,60	0,33	0,35	83
E1/4E2/2	1,0120	10,1239	10,0039	0,37	0,72	5,29	32,21	756	882	1,55	0,17	0,34	73
E1/4E2/2E3	1,0120	10,1259	10,0058	0,37	0,73	5,45	33,57	684	<	1,59	0,16	0,35	68
E1/4	1,0120	10,1227	10,0027	0,36	0,81	5,66	31,16	1446	1056	1,59	0,32	0,34	81
E1/4E2/3	1,0120	10,1132	9,9933	0,38	0,71	5,25	32,17	710	855	1,55	0,16	0,34	72
E1/4E2/3E3	1,0120	10,1210	10,0010	0,36	0,77	5,81	33,66	654	12	1,66	0,16	0,35	71
<i>Galvanik Ton</i>													
E0	1,0100			0,23	1,52	6,07	25,31	2407	1363	1,78	2,54	0,31	115
E0	1,0100			0,23	1,51	6,04	25,31	2408	1421	1,78	2,54	0,31	114
E1/3	1,0100	5,0486	4,9986	0,22	0,95	6,97	27,57	2546	1286	1,87	0,36	0,34	128
E1/3	1,0100	5,0525	5,0025	0,22	0,95	6,96	27,57	2552	1293	1,86	0,36	0,34	128
E1/3E2/1	1,0100	5,0529	5,0029	0,22	0,92	6,72	27,99	1813	1241	1,83	0,24	0,35	120
E1/3E2/1	1,0100	5,0498	4,9998	0,21	0,90	6,68	27,39	1855	1253	1,82	0,24	0,34	120
E1/3E2/1E3	1,0100	5,0555	5,0054	0,22	0,99	7,47	30,85	2273	203	2,03	0,21	0,38	124
E1/3E2/1E3	1,0100	5,0521	5,0021	0,22	1,04	7,84	31,74	2779	217	2,08	0,22	0,38	126

Messwerte außerhalb des Kalibrationsbereiches sind grau hinterlegt. $f = (\text{Masse bei } 40\text{ °C getrocknet}) / (\text{Masse bei } 105\text{ °C getrocknet})$

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 6

	RFA-Messwerte														
	Cr [µg/g]	Mn [µg/g]	Fe [%]	Co [µg/g]	Ni [µg/g]	Cu [µg/g]	Zn [µg/g]	As [µg/g]	Rb [µg/g]	Sr [µg/g]	Y [µg/g]	Zr [µg/g]	Mo [µg/g]	Ba [µg/g]	Pb [µg/g]
<i>Galvanik grob neu</i>															
E0	72	1191	1,66	19	1207	106	373	95	99	71	16	155	1,3	418	477
E0	97	1181	1,67	18	1195	104	371	94	98	70	15	146	1,1	414	472
E1/4	89	383	2,27	14	660	121	305	62	136	48	22	156	1,1	338	598
E1/4	89	401	2,36	15	686	127	323	66	143	50	23	155	0,6	354	641
E1/4E2/2	120	293	1,78	11	320	88	208	44	125	46	20	175	0,6	275	333
E1/4E2/2	100	305	1,84	12	326	90	215	47	129	47	20	161	0,9	284	349
E1/4E2/2E3/1	92	282	1,74	11	102	54	164	46	130	49	14	188	0,6	293	285
E1/4E2/2E3/1	118	273	1,76	8	93	52	160	45	130	49	14	177	0,6	288	275
<i>Galvanik grob alt</i>															
E0	81	1209	1,66	19	1206	105	380	64	102	71	18	161	0,5	451	475
E0	77	1222	1,67	20	1211	105	382	63	102	72	18	167	0,7	456	475
E0	78	1181	1,62	17	1171	100	369	61	98	69	17	154	<	436	457
E0	77	1204	1,64	18	1192	103	379	66	100	71	18	160	0,7	437	479
E0	92	1204	1,66	18	1197	104	382	66	102	71	18	155	0,8	438	492
E0	105	1200	1,66	19	1195	103	378	64	100	70	18	156	0,6	439	469
E1/1	78	560	1,97	17	995	126	375	75	120	57	21	160	0,8	433	604
E1/1E2/1	97	408	1,95	15	891	119	327	67	117	50	22	165	0,8	338	571
E1/1E2/1E3	126	350	2,06	15	653	50	279	63	125	45	19	196	0,5	293	370
E1/2	88	435	2,10	17	823	125	334	73	128	48	22	178	0,8	371	588
E1/2E2/1	84	365	1,90	12	543	123	273	61	129	44	23	183	0,8	304	547
E1/2E2/1E3	95	329	1,91	10	276	67	219	60	127	45	16	192	0,9	303	428
E1/3	105	411	2,18	16	721	125	318	71	132	45	23	159	1,0	353	605
E1/3E2/1	87	363	1,85	12	422	110	256	58	133	44	22	178	1,1	304	481
E1/3E2/1E3	98	339	1,94	11	172	66	213	62	137	46	16	155	1,0	309	423
E1/4	108	389	2,18	14	609	117	291	66	132	45	22	178	0,7	336	591
E1/4E2/1	265	354	1,92	11	390	100	243	54	130	43	22	175	0,6	294	454
E1/4E2/1E3	111	333	1,94	12	192	67	207	56	135	47	16	186	0,6	314	400
E1/4	91	423	2,26	15	640	127	315	73	137	46	23	176	1,0	355	661
E1/4E2/2	95	351	1,78	11	305	103	220	56	131	44	21	163	1,1	295	439
E1/4E2/2E3	80	302	1,64	9	78	48	155	50	124	44	12	165	0,9	293	280
E1/4	95	400	2,20	15	616	120	298	70	134	45	22	167	1,0	345	612
E1/4E2/3	116	336	1,74	11	273	98	206	54	129	44	20	162	1,2	294	390
E1/4E2/3E3	229	339	1,79	9	71	55	167	56	133	46	12	148	1,1	316	317
<i>Galvanik Ton</i>															
E0	112	2987	3,58	53	2804	339	1298	280	204	84	23	74	1,3	846	2065
E0	117	2984	3,59	51	2804	338	1299	280	202	84	23	73	1,3	844	2060
E1/3	123	1042	3,99	36	1472	317	904	300	225	58	26	81	1,4	632	2241
E1/3	123	1051	3,99	37	1463	315	906	300	226	58	26	82	1,5	630	2242
E1/3E2/1	123	898	3,29	33	895	275	725	256	226	55	25	82	1,5	437	1933
E1/3E2/1	123	887	3,27	32	896	272	721	253	223	55	25	82	1,2	432	1917
E1/3E2/1E3	117	781	3,55	30	256	125	557	273	233	59	14	87	1,6	432	1661
E1/3E2/1E3	122	812	3,67	28	306	147	609	282	235	59	14	87	1,4	453	1743

Messwerte außerhalb des Kalibrationsbereiches sind grau hinterlegt. f = (Masse bei 40 °C getrocknet)/ (Masse bei 105 °C getrocknet)

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 7

	Ergebnisunsicherheiten									
	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V
	[%]	[%]	[%]	[%]	[µg/g]	[µg/g]	[%]	[%]	[%]	[µg/g]
<i>Galvanik grob neu</i>										
E0	0,20	0,22	1,06	3,81	87	102	0,06	0,11	0,03	2
E0	0,20	0,22	1,07	3,84	87	105	0,06	0,11	0,03	2
E1/4	0,20	0,16	1,01	3,80	84	104	0,06	0,09	0,03	2
E1/4	0,20	0,16	1,01	3,79	84	105	0,06	0,09	0,03	2
E1/4E2/2	0,19	0,16	1,03	3,87	78	86	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/2	0,19	0,16	1,02	3,90	78	90	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/2E3/1	0,19	0,16	1,03	4,31	79	68	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/2E3/1	0,19	0,16	1,02	4,23	79	68	0,06	0,10	0,03	2
<i>Galvanik grob alt</i>										
E0	0,20	0,22	1,05	3,72	87	106	0,06	0,11	0,03	2
E0	0,20	0,22	1,05	3,72	87	107	0,06	0,11	0,03	2
E0	0,20	0,22	1,06	3,81	86	103	0,06	0,11	0,03	2
E0	0,20	0,22	1,06	3,76	87	109	0,06	0,11	0,03	2
E0	0,20	0,22	1,06	3,76	81	107	0,06	0,11	0,03	2
E0	0,20	0,22	1,06	3,77	87	107	0,06	0,11	0,03	2
E1/1	0,20	0,18	1,02	3,65	89	98	0,06	0,09	0,03	2
E1/1E2/1	0,19	0,17	1,03	3,67	87	86	0,06	0,09	0,03	2
E1/1E2/1E3	0,19	0,16	0,99	4,04	88	60	0,06	0,10	0,03	2
E1/2	0,19	0,16	1,00	3,77	90	102	0,06	0,09	0,03	2
E1/2E2/1	0,19	0,16	1,01	3,96	80	105	0,06	0,09	0,03	2
E1/2E2/1E3	0,19	0,16	0,98	4,02	88	61	0,06	0,10	0,03	2
E1/3	0,19	0,16	1,00	3,78	89	113	0,06	0,09	0,03	2
E1/3E2/1	0,19	0,16	1,00	3,96	78	106	0,06	0,10	0,03	2
E1/3E2/1E3	0,19	0,16	0,99	3,97	83	60	0,06	0,10	0,03	2
E1/4	0,19	0,16	0,99	3,84	87	108	0,06	0,09	0,03	2
E1/4E2/1	0,19	0,16	1,00	3,86	78	101	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/1E3	0,19	0,16	0,99	4,21	81	63	0,06	0,10	0,03	2
E1/4	0,19	0,16	0,98	3,82	88	113	0,06	0,09	0,03	2
E1/4E2/2	0,19	0,16	1,01	3,92	78	91	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/2E3	0,19	0,16	1,00	4,10	79	63	0,06	0,10	0,03	2
E1/4	0,19	0,16	0,98	3,81	87	111	0,06	0,09	0,03	2
E1/4E2/3	0,19	0,16	1,01	3,91	79	88	0,06	0,10	0,03	2
E1/4E2/3E3	0,19	0,16	0,98	4,11	79	62	0,06	0,10	0,03	2
<i>Galvanik Ton</i>										
E0	0,20	0,16	0,96	3,73	125	147	0,06	0,09	0,03	2
E0	0,20	0,16	0,96	3,73	125	154	0,06	0,09	0,03	2
E1/3	0,20	0,16	0,93	3,65	132	138	0,06	0,09	0,03	2
E1/3	0,20	0,16	0,93	3,65	132	139	0,06	0,09	0,03	2
E1/3E2/1	0,20	0,16	0,94	3,65	99	132	0,06	0,10	0,03	2
E1/3E2/1	0,20	0,16	0,94	3,65	101	134	0,06	0,10	0,03	2
E1/3E2/1E3	0,20	0,16	0,92	3,78	119	52	0,06	0,10	0,03	2
E1/3E2/1E3	0,20	0,16	0,92	3,87	144	51	0,06	0,10	0,03	2

Messwerte außerhalb des Kalibrationsbereiches sind grau hinterlegt. f = (Masse bei 40 °C getrocknet)/ (Masse bei 105 °C getrocknet)

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 8

	Ergebnisunsicherheiten														
	Cr [µg/g]	Mn [µg/g]	Fe [%]	Co [µg/g]	Ni [µg/g]	Cu [µg/g]	Zn [µg/g]	As [µg/g]	Rb [µg/g]	Sr [µg/g]	Y [µg/g]	Zr [µg/g]	Mo [µg/g]	Ba [µg/g]	Pb [µg/g]
<i>Galvanik grob neu</i>															
E0	5	33	0,08	2	22	2	5	3	2	6	1	11	0,3	30	2
E0	5	33	0,08	2	22	2	5	3	2	6	1	12	0,3	30	2
E1/4	5	34	0,08	2	12	2	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/4	5	34	0,08	2	13	2	5	3	3	6	1	11	0,3	30	2
E1/4E2/2	5	35	0,08	2	6	2	5	3	3	6	1	11	0,3	32	2
E1/4E2/2	5	35	0,08	2	6	2	5	3	3	6	1	11	0,3	32	2
E1/4E2/2E3/1	5	35	0,08	2	3	2	5	3	3	6	1	10	0,3	32	2
E1/4E2/2E3/1	5	35	0,08	2	3	2	5	3	3	6	1	11	0,3	32	2
<i>Galvanik grob alt</i>															
E0	5	33	0,08	1	22	2	5	3	2	6	1	11	0,3	29	2
E0	5	33	0,08	1	23	2	5	3	2	6	1	11	0,3	29	2
E0	5	33	0,08	2	22	2	5	3	2	6	1	11	0,3	29	2
E0	5	33	0,08	2	22	2	5	3	2	6	1	11	0,3	29	2
E0	5	33	0,08	2	22	2	5	3	2	6	1	11	0,3	29	2
E0	5	33	0,08	1	22	2	5	3	2	6	1	11	0,3	29	2
E1/1	5	34	0,08	2	18	2	5	3	2	6	1	11	0,3	29	2
E1/1E2/1	5	34	0,08	2	16	2	5	3	2	6	1	11	0,3	31	2
E1/1E2/1E3	5	34	0,08	2	12	2	5	3	3	6	1	10	0,3	32	2
E1/2	5	34	0,08	2	15	2	5	3	3	6	1	11	0,3	30	2
E1/2E2/1	5	34	0,08	2	10	2	5	3	3	6	1	10	0,3	31	2
E1/2E2/1E3	5	34	0,08	2	5	2	5	3	3	6	1	10	0,3	31	2
E1/3	5	34	0,08	2	13	2	5	3	3	6	1	11	0,3	30	2
E1/3E2/1	5	34	0,08	2	8	2	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/3E2/1E3	5	34	0,08	2	4	2	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/4	5	34	0,08	2	11	2	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/4E2/1	6	34	0,08	2	7	2	5	3	3	6	1	11	0,3	32	2
E1/4E2/1E3	5	34	0,08	2	4	2	5	3	3	6	1	10	0,3	31	2
E1/4	5	34	0,08	2	12	2	5	3	3	6	1	11	0,3	30	2
E1/4E2/2	5	34	0,08	2	6	2	5	3	3	6	1	11	0,3	32	2
E1/4E2/2E3	5	35	0,08	2	3	2	5	3	3	6	1	11	0,3	32	2
E1/4	5	34	0,08	2	11	2	5	3	3	6	1	11	0,3	31	2
E1/4E2/3	5	34	0,08	2	5	2	5	3	3	6	1	11	0,3	32	2
E1/4E2/3E3	5	34	0,08	2	3	2	5	3	3	6	1	12	0,3	31	2
<i>Galvanik Ton</i>															
E0	5	36	0,07	2	53	4	6	4	4	6	1	15	0,3	33	4
E0	5	36	0,07	2	53	4	6	4	4	6	1	15	0,3	33	4
E1/3	5	33	0,07	1	28	4	6	5	4	6	1	14	0,3	29	4
E1/3	5	33	0,07	1	27	4	6	5	4	6	1	14	0,3	29	4
E1/3E2/1	5	34	0,07	1	16	4	5	4	4	6	1	14	0,3	29	4
E1/3E2/1	5	34	0,07	1	16	4	5	4	4	6	1	14	0,3	29	4
E1/3E2/1E3	5	34	0,07	1	5	2	5	4	4	6	1	14	0,3	29	4
E1/3E2/1E3	5	34	0,07	1	6	3	5	4	4	6	1	14	0,3	29	4

Messwerte außerhalb des Kalibrationsbereiches sind grau hinterlegt. f = (Masse bei 40 °C getrocknet)/ (Masse bei 105 °C getrocknet)

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 9

	Einwaage			RFA-Messwerte									
	<i>f</i> [g/g]	40 °C [g]	105 °C [g]	Na [%]	Mg [%]	Al [%]	Si [%]	P [µg/g]	S [µg/g]	K [%]	Ca [%]	Ti [%]	V [µg/g]
Ziegelei													
<i>Ziegelei roh</i>													
E0	1,0156			0,66	0,68	5,35	34,28	578	13	1,74	0,44	0,40	58
E0	1,0156			0,65	0,68	5,34	34,20	579	<	1,73	0,44	0,40	56
E1/1	1,0156	10,1635	10,0069	0,68	0,61	5,11	32,99	509	<	1,71	0,30	0,39	61
E1/1	1,0156	10,1605	10,0040	0,70	0,57	4,95	33,52	474	<	1,70	0,30	0,38	60
E1/1E2/1	1,0156	10,1543	9,9979	0,70	0,57	4,90	33,17	375	<	1,71	0,27	0,39	57
E1/1E2/1	1,0156	10,1542	9,9978	0,71	0,55	4,85	33,42	363	<	1,71	0,28	0,38	56
E1/1E2/1E3	1,0156	10,1573	10,0008	0,70	0,55	4,81	33,59	594	<	1,73	0,26	0,38	55
E1/1E2/1E3	1,0156	10,1521	9,9957	0,71	0,53	4,72	33,84	580	<	1,72	0,26	0,38	54
<i>Ziegelei grob</i>													
E0	1,0066			0,73	0,61	4,96	35,13	489	<	1,75	0,42	0,40	53
E0	1,0066			0,72	0,62	5,00	35,09	487	<	1,76	0,42	0,40	53
E1/1	1,0066	10,0613	9,9956	0,75	0,54	4,60	34,56	408	<	1,65	0,30	0,38	52
E1/1	1,0066	10,0735	10,0077	0,73	0,54	4,56	33,70	414	<	1,62	0,29	0,37	51
E1/1E2/1	1,0066	10,0697	10,0039	0,77	0,48	4,33	35,23	258	<	1,64	0,29	0,38	49
E1/1E2/1	1,0066	10,0660	10,0002	0,75	0,49	4,38	34,56	270	<	1,64	0,29	0,37	48
E1/1E2/1E3	1,0066	10,0683	10,0025	0,76	0,48	4,33	35,14	532	<	1,65	0,28	0,37	45
E1/1E2/1E3	1,0066	10,0732	10,0074	0,76	0,48	4,35	35,27	520	<	1,64	0,28	0,37	46
<i>Ziegelei Ton</i>													
E0	1,0548			0,32	1,03	8,56	22,78	1137	29	2,38	0,71	0,58	172
E1/1	1,0548	10,5400	9,9924	0,28	1,01	8,82	22,44	1166	24	2,38	0,30	0,56	176
E1/1	1,0548	10,5400	9,9924	0,30	0,99	8,72	22,63	1140	34	2,39	0,31	0,58	171
E1/1E2/1	1,0548	10,5400	9,9924	0,31	1,01	9,03	23,38	1160	40	2,46	0,15	0,59	170
E1/1E2/1	1,0548	10,5400	9,9924	0,30	0,96	8,48	22,24	1125	21	2,32	0,15	0,57	163
E1/1E2/1E3	1,0548	10,5400	9,9924	0,30	1,02	9,05	23,80	1542	19	2,48	0,13	0,60	164
E1/1E2/1E3	1,0548	10,5400	9,9924	0,31	1,01	8,87	23,70	1446	<	2,46	0,13	0,60	162

Messwerte außerhalb des Kalibrationsbereiches sind grau hinterlegt. $f = (\text{Masse bei } 40\text{ °C getrocknet}) / (\text{Masse bei } 105\text{ °C getrocknet})$

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 10

	RFA-Messwerte														
	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Mo	Ba	Pb
	[µg/g]	[µg/g]	[%]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]
Ziegelei															
<i>Ziegelei roh</i>															
E0	91	475	1,97	8	24	10	44	<	71	80	31	568	0,9	362	17
E0	79	477	1,97	9	23	10	44	<	71	80	31	573	0,7	360	16
E1/1	76	473	2,13	10	26	12	47	8	76	74	29	468	0,6	330	17
E1/1	72	468	2,12	9	25	12	48	7	76	74	28	437	0,6	337	18
E1/1E2/1	107	183	2,04	6	24	10	44	8	76	73	23	461	0,6	312	12
E1/1E2/1	78	179	2,02	6	24	10	45	7	77	73	22	404	0,6	319	13
E1/1E2/1E3	80	161	2,02	5	22	10	44	9	76	73	20	458	<	319	12
E1/1E2/1E3	72	161	2,00	5	22	10	43	<	76	74	20	475	0,6	314	12
<i>Ziegelei grob</i>															
E0	75	428	1,73	7	21	8	40	<	69	81	29	545	0,6	368	15
E0	88	431	1,75	8	22	9	40	<	69	81	29	547	0,7	369	15
E1/1	69	368	1,67	6	21	8	38	<	68	75	27	514	<	330	14
E1/1	84	360	1,66	7	21	8	38	<	67	73	26	476	<	325	14
E1/1E2/1	67	157	1,55	6	20	7	35	7	68	74	23	510	<	315	11
E1/1E2/1	72	156	1,55	5	19	7	36	<	68	74	22	481	<	314	11
E1/1E2/1E3	80	145	1,54	5	18	7	34	<	67	74	22	526	<	314	11
E1/1E2/1E3	67	145	1,52	5	18	7	34	<	67	75	20	513	<	310	10
<i>Ziegelei Ton</i>															
E0	135	1716	7,37	27	77	51	159	29	160	77	60	169	2,0	477	46
E1/1	139	1711	7,56	27	76	52	162	31	165	66	60	162	1,7	462	47
E1/1	138	1737	7,41	26	77	50	159	30	163	68	59	167	1,3	465	48
E1/1E2/1	144	635	7,41	17	75	50	158	32	169	65	48	169	1,9	390	43
E1/1E2/1	134	641	7,14	15	72	48	151	30	161	63	48	164	1,4	375	43
E1/1E2/1E3	143	456	7,66	17	71	52	158	33	170	64	22	172	1,9	357	35
E1/1E2/1E3	140	474	7,55	15	70	52	156	32	168	65	23	177	1,7	357	34

Messwerte außerhalb des Kalibrationsbereiches sind grau hinterlegt. f = (Masse bei 40 °C getrocknet)/ (Masse bei 105 °C getrocknet)

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 11

	Ergebnisunsicherheiten									
	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V
	[%]	[%]	[%]	[%]	[µg/g]	[µg/g]	[%]	[%]	[%]	[µg/g]
Ziegelei										
<i>Ziegelei roh</i>										
E0	0,19	0,16	1,00	4,21	80	62	0,06	0,09	0,03	2
E0	0,19	0,16	1,00	4,19	80	63	0,06	0,09	0,03	2
E1/1	0,19	0,16	1,02	4,02	81	63	0,06	0,09	0,03	2
E1/1	0,19	0,16	1,03	4,09	81	63	0,06	0,09	0,03	2
E1/1E2/1	0,19	0,16	1,04	4,04	83	63	0,06	0,09	0,03	2
E1/1E2/1	0,19	0,16	1,04	4,08	83	63	0,06	0,09	0,03	2
E1/1E2/1E3	0,19	0,16	1,04	4,10	79	63	0,06	0,09	0,03	2
E1/1E2/1E3	0,19	0,16	1,05	4,14	80	63	0,06	0,09	0,03	2
<i>Ziegelei grob</i>										
E0	0,19	0,16	1,03	4,35	81	63	0,06	0,09	0,03	2
E0	0,19	0,16	1,03	4,34	81	63	0,06	0,09	0,03	2
E1/1	0,18	0,16	1,06	4,25	82	63	0,06	0,09	0,03	2
E1/1	0,19	0,16	1,06	4,12	82	63	0,06	0,09	0,03	2
E1/1E2/1	0,18	0,16	1,08	4,37	86	63	0,06	0,09	0,03	2
E1/1E2/1	0,18	0,16	1,08	4,25	85	63	0,06	0,09	0,03	2
E1/1E2/1E3	0,18	0,16	1,08	4,35	80	63	0,06	0,09	0,03	2
E1/1E2/1E3	0,18	0,16	1,08	4,37	80	63	0,06	0,09	0,03	2
<i>Ziegelei Ton</i>										
E0	0,20	0,16	0,93	3,99	81	61	0,06	0,09	0,03	2
E1/1	0,20	0,16	0,93	4,03	81	61	0,06	0,09	0,03	2
E1/1	0,20	0,16	0,93	4,01	81	61	0,06	0,09	0,03	2
E1/1E2/1	0,20	0,16	0,94	3,91	81	60	0,07	0,10	0,03	2
E1/1E2/1	0,20	0,16	0,92	4,06	80	61	0,06	0,10	0,03	2
E1/1E2/1E3	0,20	0,16	0,94	3,87	90	62	0,07	0,10	0,03	2
E1/1E2/1E3	0,20	0,16	0,93	3,88	87	63	0,07	0,10	0,03	2

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 12

	Ergebnisunsicherheiten														
	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Mo	Ba	Pb
	[µg/g]	[µg/g]	[%]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]
Ziegelei															
<i>Ziegelei roh</i>															
E0	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	17	0,3	30	2
E0	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	17	0,3	30	2
E1/1	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	13	0,3	31	2
E1/1	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	11	0,3	31	2
E1/1E2/1	5	35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	12	0,3	31	2
E1/1E2/1	5	35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	10	0,3	31	2
E1/1E2/1E3	5	35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	12	0,3	31	2
E1/1E2/1E3	5	35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	13	0,3	31	2
<i>Ziegelei grob</i>															
E0	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	16	0,3	30	2
E0	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	16	0,3	30	2
E1/1	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	15	0,3	31	2
E1/1	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	13	0,3	31	2
E1/1E2/1	5	35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	14	0,3	31	2
E1/1E2/1	5	35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	13	0,3	31	2
E1/1E2/1E3	5	35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	15	0,3	31	2
E1/1E2/1E3	5	35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	15	0,3	31	2
<i>Ziegelei Ton</i>															
E0	5	33	0,08	1	3	2	5	3	3	6	3	11	0,3	29	2
E1/1	5	33	0,09	1	3	2	5	3	3	6	3	11	0,3	29	2
E1/1	5	33	0,08	1	3	2	5	3	3	6	3	11	0,3	29	2
E1/1E2/1	5	34	0,08	2	3	2	5	3	3	6	2	11	0,3	30	2
E1/1E2/1	5	34	0,08	2	3	2	5	3	3	6	2	11	0,3	30	2
E1/1E2/1E3	5	34	0,09	2	3	2	5	3	3	6	1	11	0,3	30	2
E1/1E2/1E3	5	34	0,08	2	3	2	5	3	3	6	1	11	0,3	30	2

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 13

	Einwaage			RFA-Messwerte									
	<i>f</i>	40 °C	105 °C	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>
	[g/g]	[g]	[g]	[%]	[%]	[%]	[%]	[µg/g]	[µg/g]	[%]	[%]	[%]	[µg/g]
Julia Creek Ölschiefer													
JC vorextrahiert													
E0	1,0234			0,60	0,33	3,26	16,62	1092	19945	0,64	15,25	0,18	1701
E0	1,0234			0,61	0,33	3,28	16,67	1117	19998	0,64	15,26	0,18	1704
E1/1	1,0234	10,2309	9,9972	0,58	0,42	4,52	22,50	1438	21901	0,86	8,25	0,24	2443
E1/1	1,0234	10,2346	10,0009	0,57	0,42	4,49	22,34	1462	22051	0,86	7,60	0,24	2424
E1/1E2/1	1,0234	10,3970	10,1595	0,59	0,45	4,82	24,33	1398	24872	0,92	3,21	0,26	2620
E1/1E2/1	1,0234	10,2377	10,0039	0,57	0,43	4,75	24,05	1379	24582	0,91	2,94	0,26	2599
E1/1E2/1E3/2	1,0234	10,3189	10,0832	0,63	0,53	6,30	32,07	3467	651	1,35	0,08	0,37	2980
E1/1E2/1E3/2	1,0234	10,3983	10,1608	0,64	0,55	6,46	32,64	3541	931	1,38	0,09	0,37	3003
E1/2	1,0234	10,2409	10,0070	0,57	0,45	4,92	25,09	1553	25497	0,95	1,01	0,26	2873
E1/2	1,0234	10,2345	10,0008	0,57	0,44	4,90	24,92	1589	25088	0,95	1,03	0,27	2854
E1/2E2/1	1,0234	10,2341	10,0004	0,62	0,44	4,99	26,01	210	26927	0,98	0,33	0,28	2857
E1/2E2/1	1,0234	10,2391	10,0053	0,59	0,43	4,82	25,28	198	27177	0,95	0,29	0,27	2777
E1/2E2/1E3/2	1,0234	10,2407	10,0068	0,64	0,51	6,51	34,82	2349	106	1,43	0,08	0,40	2698
E1/2E2/1E3/2	1,0234	10,2358	10,0020	0,65	0,53	6,80	36,45	2387	181	1,49	0,08	0,41	2793
E1/3	1,0234	10,4022	10,1646	0,60	0,45	5,04	25,86	842	26119	0,99	0,61	0,27	2918
E1/3	1,0234	10,3997	10,1622	0,59	0,44	4,91	25,36	785	26925	0,95	0,57	0,27	2866
E1/3E2/1	1,0234	10,3967	10,1593	0,64	0,43	5,01	26,54	165	27496	0,98	0,21	0,28	2827
E1/3E2/1	1,0234	10,3945	10,1571	0,62	0,43	4,94	26,00	175	27594	0,96	0,23	0,27	2812
E1/3E2/1E3/2	1,0234	10,3998	10,1623	0,64	0,51	6,51	34,95	2137	119	1,44	0,08	0,40	2679
E1/3E2/1E3/2	1,0234	10,3978	10,1603	0,64	0,52	6,55	34,85	2270	197	1,44	0,08	0,40	2768
E1/4	1,0234	10,2427	10,0088	0,61	0,45	5,02	25,93	456	26944	0,98	0,44	0,27	2887
E1/4	1,0234	10,2394	10,0055	0,60	0,44	4,94	25,75	472	26098	0,97	0,45	0,27	2868
E1/4E2/1	1,0234	10,2374	10,0036	0,61	0,43	4,96	26,16	163	27235	0,97	0,20	0,28	2852
E1/4E2/1	1,0234	10,2326	9,9989	0,60	0,45	5,02	26,00	168	27192	0,97	0,20	0,27	2849
E1/4E2/1E3/2	1,0234	10,2434	10,0095	0,64	0,51	6,47	34,46	2272	140	1,42	0,08	0,40	2677
E1/4E2/1E3/2	1,0234	10,2377	10,0039	0,62	0,50	6,38	34,12	2395	152	1,40	0,08	0,39	2662
E1/4E2/2	1,0234	10,2374	10,0036	0,63	0,43	5,07	26,50	106	26753	0,99	0,15	0,28	2798
E1/4E2/2	1,0234	10,2357	10,0019	0,61	0,43	4,92	25,87	105	27395	0,96	0,15	0,27	2770
E1/4E2/2E3/2	1,0234	10,2379	10,0041	0,64	0,51	6,47	34,58	2355	105	1,43	0,08	0,40	2632
E1/4E2/2E3/2	1,0234	10,2338	10,0001	0,64	0,50	6,44	34,72	2112	105	1,42	0,08	0,40	2599
Julia Creek Ölschiefer roh													
E0	1,0182			0,55	0,21	2,28	16,02	849	23067	0,42	17,19	0,12	2152
E0	1,0182			0,55	0,20	2,27	16,06	843	23224	0,42	17,17	0,12	2149
E1/4	1,0182	10,1768	9,9947	0,44	0,31	3,66	26,44	308	31822	0,68	0,29	0,20	3990
E1/4	1,0182	10,1840	10,0018	0,43	0,31	3,65	26,35	325	31933	0,68	0,29	0,21	3975
E1/4E2/1	1,0182	10,1857	10,0035	0,43	0,32	3,76	27,10	151	31150	0,70	0,19	0,21	3980
E1/4E2/1	1,0182	10,1826	10,0004	0,42	0,33	3,77	26,99	179	31108	0,70	0,19	0,21	4006

Messwerte außerhalb des Kalibrationsbereiches sind grau hinterlegt. f = (Masse bei 40 °C getrocknet)/(Masse bei 105 °C getrocknet)

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 14

	RFA-Messwerte														
	Cr [µg/g]	Mn [µg/g]	Fe [%]	Co [µg/g]	Ni [µg/g]	Cu [µg/g]	Zn [µg/g]	As [µg/g]	Rb [µg/g]	Sr [µg/g]	Y [µg/g]	Zr [µg/g]	Mo [µg/g]	Ba [µg/g]	Pb [µg/g]
Julia Creek Ölschiefer JC vorextrahiert															
E0		398	1,71	16	209	149	790	98	29	350	32	82	195	246	9
E0		398	1,72	15	210	148	787	101	29	349	32	81	191	248	9
E1/1		291	2,32	16	259	191	891	106	37	215	41	100	223	323	12
E1/1		281	2,27	16	259	191	896	101	37	210	40	97	213	305	11
E1/1E2/1		196	2,76	17	272	214	917	103	40	117	45	106	224	299	13
E1/1E2/1		186	2,48	17	268	210	890	76	40	121	45	107	220	325	13
E1/1E2/1E3/2		78	3,62	4	18	73	96	111	64	61	11	168	143	419	25
E1/1E2/1E3/2		83	3,71	4	41	75	136	109	65	65	16	169	163	430	26
E1/2		146	2,55	15	253	221	851	64	44	84	45	113	251	313	14
E1/2		146	2,55	15	255	228	861	68	45	86	47	115	259	328	14
E1/2E2/1		132	2,38	10	148	194	637	36	46	60	36	120	224	301	10
E1/2E2/1		130	2,33	10	144	197	627	37	45	58	34	117	218	303	11
E1/2E2/1E3/2		70	1,48	3	5	72	51	36	65	57	11	169	31	405	9
E1/2E2/1E3/2		73	1,55	2	6	71	53	33	67	59	11	172	44	416	9
E1/3		140	2,64	14	233	226	798	57	46	71	48	120	263	329	14
E1/3		138	2,69	13	229	219	778	59	44	67	45	114	250	312	14
E1/3E2/1		131	2,62	9	150	190	628	54	46	56	36	119	225	303	10
E1/3E2/1		131	2,52	10	150	191	631	42	45	56	36	117	224	309	10
E1/3E2/1E3/2		70	1,51	2	6	67	45	43	65	57	11	166	37	410	9
E1/3E2/1E3/2		71	1,52	3	5	57	46	40	65	58	11	168	46	439	9
E1/4		137	2,76	13	217	221	753	62	46	64	46	116	251	321	15
E1/4		135	2,65	13	216	223	750	57	45	65	46	116	250	319	14
E1/4E2/1		129	2,41	10	145	190	613	39	46	55	35	119	223	298	9
E1/4E2/1		130	2,47	9	145	187	611	44	45	56	35	119	226	318	10
E1/4E2/1E3/2		69	1,48	2	6	60	47	42	64	57	11	168	47	398	8
E1/4E2/1E3/2		69	1,52	2	6	61	47	47	63	57	11	167	50	397	9
E1/4E2/2		134	2,41	8	111	168	478	33	46	53	28	121	207	334	7
E1/4E2/2		127	2,27	8	110	167	473	31	45	51	26	117	197	287	7
E1/4E2/2E3/2		69	1,49	2	5	65	42	43	65	57	11	169	33	395	8
E1/4E2/2E3/2		68	1,37	2	5	62	40	41	64	58	11	169	31	413	9
Julia Creek Ölschiefer roh															
E0		486	1,34	11	255	141	778	167	20	370	27	67	228	215	9
E0		484	1,34	9	255	145	781	170	20	364	27	65	213	213	9
E1/4		106	2,27	10	283	213	654	92	33	44	33	101	331	327	13
E1/4		108	2,27	9	284	214	660	92	33	44	33	101	327	325	14
E1/4E2/1		102	2,04	8	168	179	404	79	33	41	24	103	309	321	8
E1/4E2/1		103	2,08	7	188	178	496	77	33	40	24	103	319	323	9

Messwerte außerhalb des Kalibrationsbereiches sind grau hinterlegt. f = (Masse bei 40 °C getrocknet)/ (Masse bei 105 °C getrocknet)

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 15

	Ergebnisunsicherheiten									
	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V
	[%]	[%]	[%]	[%]	[µg/g]	[µg/g]	[%]	[%]	[%]	[µg/g]
Julia Creek Ölschiefer										
<i>JC vorextrahiert</i>										
E0	0,19	0,15	1,16	3,68	58	1029	0,09	0,41	0,05	18
E0	0,19	0,15	1,15	3,67	58	1032	0,09	0,41	0,05	18
E1/1	0,19	0,15	1,08	3,02	62	1125	0,08	0,26	0,05	26
E1/1	0,19	0,15	1,08	3,03	63	1132	0,08	0,25	0,05	26
E1/1E2/1	0,19	0,16	1,04	3,81	86	1272	0,06	0,09	0,03	34
E1/1E2/1	0,19	0,16	1,05	3,84	86	1257	0,06	0,09	0,03	34
E1/1E2/1E3/2	0,19	0,16	0,95	3,90	181	68	0,06	0,10	0,03	39
E1/1E2/1E3/2	0,19	0,16	0,95	3,97	185	97	0,06	0,10	0,03	40
E1/2	0,19	0,16	1,03	3,75	90	1303	0,06	0,09	0,03	38
E1/2	0,19	0,16	1,04	3,76	92	1283	0,06	0,09	0,03	38
E1/2E2/1	0,19	0,16	1,03	3,69	87	1375	0,06	0,09	0,03	38
E1/2E2/1	0,19	0,16	1,04	3,74	87	1387	0,06	0,09	0,03	37
E1/2E2/1E3/2	0,19	0,16	0,94	4,30	123	56	0,06	0,10	0,03	36
E1/2E2/1E3/2	0,19	0,16	0,93	4,60	124	52	0,06	0,10	0,03	37
E1/3	0,19	0,16	1,03	3,70	78	1334	0,06	0,09	0,03	39
E1/3	0,19	0,16	1,03	3,73	78	1375	0,06	0,09	0,03	38
E1/3E2/1	0,19	0,16	1,03	3,67	88	1403	0,06	0,10	0,03	37
E1/3E2/1	0,19	0,16	1,03	3,69	88	1408	0,06	0,10	0,03	37
E1/3E2/1E3/2	0,19	0,16	0,94	4,32	113	55	0,06	0,10	0,03	35
E1/3E2/1E3/2	0,19	0,16	0,94	4,30	119	52	0,06	0,10	0,03	36
E1/4	0,19	0,16	1,03	3,70	81	1376	0,06	0,09	0,03	38
E1/4	0,19	0,16	1,03	3,71	81	1333	0,06	0,09	0,03	38
E1/4E2/1	0,19	0,16	1,03	3,69	88	1390	0,06	0,10	0,03	38
E1/4E2/1	0,19	0,16	1,03	3,69	88	1388	0,06	0,10	0,03	38
E1/4E2/1E3/2	0,19	0,16	0,95	4,24	119	54	0,06	0,10	0,03	35
E1/4E2/1E3/2	0,19	0,16	0,95	4,18	125	54	0,06	0,10	0,03	35
E1/4E2/2	0,19	0,16	1,02	3,67	90	1366	0,06	0,10	0,03	37
E1/4E2/2	0,19	0,16	1,03	3,70	90	1398	0,06	0,10	0,03	37
E1/4E2/2E3/2	0,19	0,16	0,95	4,26	123	56	0,06	0,10	0,03	35
E1/4E2/2E3/2	0,19	0,16	0,95	4,28	112	56	0,06	0,10	0,03	34
<i>Julia Creek Ölschiefer roh</i>										
E0	0,19	0,15	1,23	3,76	57	1182	0,09	0,46	0,05	23
E0	0,19	0,15	1,24	3,76	57	1190	0,09	0,46	0,05	23
E1/4	0,19	0,28	1,14	3,67	84	1623	0,07	0,09	0,03	53
E1/4	0,19	0,28	1,14	3,68	84	1628	0,07	0,09	0,03	53
E1/4E2/1	0,19	0,29	1,13	3,66	88	1589	0,07	0,10	0,03	53
E1/4E2/1	0,19	0,29	1,13	3,66	88	1586	0,07	0,10	0,03	53

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 16

	Ergebnisunsicherheiten														
	Cr [µg/g]	Mn [µg/g]	Fe [%]	Co [µg/g]	Ni [µg/g]	Cu [µg/g]	Zn [µg/g]	As [µg/g]	Rb [µg/g]	Sr [µg/g]	Y [µg/g]	Zr [µg/g]	Mo [µg/g]	Ba [µg/g]	Pb [µg/g]
Julia Creek Ölschiefer JC vorextrahiert															
E0		28	0,13	2	4	11	6	6	3	9	2	16	9,9	27	3
E0		28	0,13	2	4	11	6	6	3	9	2	16	9,7	27	3
E1/1		28	0,12	2	5	11	6	6	3	8	2	16	11,3	26	3
E1/1		28	0,13	2	5	11	6	6	3	8	2	16	10,8	26	3
E1/1E2/1		35	0,08	2	5	3	6	3	3	5	2	13	7,4	31	2
E1/1E2/1		35	0,08	2	5	3	6	3	3	5	2	13	7,3	31	2
E1/1E2/1E3/2		35	0,07	2	3	2	5	3	2	6	1	11	4,7	30	2
E1/1E2/1E3/2		35	0,07	2	3	2	5	3	2	6	1	11	5,4	29	2
E1/2		35	0,08	2	5	3	5	3	3	6	2	13	8,3	31	2
E1/2		35	0,08	2	5	3	6	3	3	6	2	13	8,6	31	2
E1/2E2/1		35	0,08	2	4	3	5	3	3	6	1	13	7,4	31	2
E1/2E2/1		35	0,08	2	4	3	5	3	3	6	1	13	7,2	31	2
E1/2E2/1E3/2		35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	11	1,0	30	2
E1/2E2/1E3/2		35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	11	1,4	30	2
E1/3		35	0,08	2	5	3	5	3	3	6	2	13	8,7	31	2
E1/3		35	0,08	2	5	3	5	3	3	6	2	13	8,3	31	2
E1/3E2/1		35	0,08	2	4	3	5	3	3	6	1	13	7,5	31	2
E1/3E2/1		35	0,08	2	4	3	5	3	3	6	1	13	7,4	31	2
E1/3E2/1E3/2		35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	11	1,1	30	2
E1/3E2/1E3/2		35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	11	1,5	29	2
E1/4		35	0,08	2	4	3	5	3	3	6	2	13	8,3	31	2
E1/4		35	0,08	2	4	3	5	3	3	6	2	13	8,3	31	2
E1/4E2/1		35	0,08	2	4	3	5	3	3	6	1	13	7,4	31	2
E1/4E2/1		35	0,08	2	4	3	5	3	3	6	1	13	7,5	31	2
E1/4E2/1E3/2		35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	11	1,5	30	2
E1/4E2/1E3/2		35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	11	1,6	30	2
E1/4E2/2		35	0,08	2	3	3	5	3	3	6	1	13	6,8	31	2
E1/4E2/2		35	0,08	2	3	3	5	3	3	6	1	13	6,5	32	2
E1/4E2/2E3/2		35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	11	1,0	30	2
E1/4E2/2E3/2		35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	11	1,0	30	2
Julia Creek Ölschiefer roh															
E0		28	0,13	2	5	11	6	6	3	10	2	17	9,9	28	3
E0		28	0,13	2	5	11	6	6	3	9	2	17	9,7	28	3
E1/4		35	0,08	2	5	3	5	3	3	6	1	14	11,0	31	2
E1/4		35	0,08	2	5	3	5	3	3	6	1	14	10,9	31	2
E1/4E2/1		35	0,08	2	4	3	5	3	3	6	1	14	10,3	31	2
E1/4E2/1		35	0,08	2	4	3	5	3	3	6	1	14	10,6	31	2

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 17

	Einwaage			RFA-Messwerte									
	<i>f</i> [g/g]	40 °C [g]	105 °C [g]	Na [%]	Mg [%]	Al [%]	Si [%]	P [µg/g]	S [µg/g]	K [%]	Ca [%]	Ti [%]	V [µg/g]
S4-Proben													
Galvanik roh	1,0367	10,0735	9,7169	0,33	2,73	4,75	24,91	1524	1024	1,32	5,93	0,28	72
Galvanik roh	1,0367	10,2862	9,9221	0,33	2,73	4,68	24,80	1515	1006	1,30	5,94	0,27	70
Galvanik grob neu	1,0187	10,1310	9,9454	0,36	3,10	4,53	25,43	1381	835	1,25	6,51	0,28	67
Galvanik grob neu	1,0187	10,1700	9,9837	0,35	3,03	4,54	25,38	1397	837	1,25	6,43	0,27	67
Galvanik grob alt	1,0120	10,1074	9,9875	0,35	2,94	4,65	25,27	1414	857	1,27	6,34	0,28	67
Galvanik grob alt	1,0120	10,0595	9,9402	0,35	2,93	4,65	25,00	1431	855	1,27	6,33	0,28	67
Julia Creek v	1,0234	9,9500	9,7228	0,47	0,31	3,22	16,60	1130	17069	0,65	15,42	0,18	1745
Julia Creek v	1,0234	10,0000	9,7716	0,47	0,30	3,18	16,39	1122	17160	0,64	15,37	0,18	1731
Ziegelei roh	1,0156	10,0000	9,8459	0,72	0,56	5,06	32,60	491	<	1,71	0,41	0,39	58
Ziegelei roh	1,0156	10,0200	9,8656	0,71	0,56	5,06	32,53	494	<	1,70	0,41	0,39	57
S7-Proben													
Galvanik roh	1,0367	6,0256	5,8123	0,29	0,93	4,39	33,06	366	405	1,41	1,25	0,38	60
Galvanik grob neu	1,0187	6,0004	5,8905	0,32	0,98	4,23	32,38	357	399	1,34	1,37	0,37	53
Galvanik grob alt	1,0120	6,0076	5,9364	0,32	0,95	4,38	33,90	288	208	1,43	1,04	0,38	57
Julia Creek v	1,0234	6,0100	5,8727	0,53	0,11	3,21	26,20	66	10062	0,49	0,17	0,19	276
Ziegelei roh	1,0156	6,0800	5,9863	0,73	0,11	3,87	38,28	66	6	1,64	0,22	0,38	30
Glühverlustrückstände													
Galvanik roh	1,0367	12,2746		0,34	2,76	5,21	27,24	1669	1703	1,44	6,30	0,30	77
Galvanik roh	1,0367	12,2746		0,33	2,77	5,18	27,09	1681	1714	1,44	6,32	0,29	78
Galvanik grob neu	1,0187	19,9150		0,36	3,25	4,46	26,47	1374	950	1,25	7,00	0,28	68
Galvanik grob neu	1,0187	19,9150		0,35	3,24	4,42	26,26	1366	938	1,24	6,99	0,28	67
Galvanik Ton	1,0451	4,4712		0,25	1,51	6,99	28,74	2462	1539	2,04	2,52	0,34	130
Julia Creek v	1,0234	7,3000		0,69	0,38	3,59	18,43	1152	26930	0,71	16,91	0,19	1946
Ziegelei roh	1,0156	19,8950		0,67	0,74	5,72	32,21	610	<	1,79	0,47	0,41	66
Ziegelei roh	1,0156	19,8950		0,65	0,75	5,77	31,69	628	<	1,78	0,48	0,41	64
Ziegelei grob	1,0066	17,2003		0,76	0,59	4,77	34,22	445	<	1,69	0,44	0,38	53
Ziegelei grob	1,0066	17,2003		0,75	0,60	4,83	34,20	462	<	1,69	0,44	0,39	53
Natronlaugeextraktionen													
Galvanik roh, 2x	1,0321	10,0400	9,7280	0,79	3,14	3,53	23,23	1073	402	1,01	6,70	0,25	51
Galvanik roh, 2x	1,0321	10,0000	9,6893	0,87	3,06	3,76	23,70	1127	460	1,07	6,85	0,26	55
Galvanik grob, 2x	1,0187	10,0500	9,8659	0,82	3,49	3,62	23,66	1043	389	1,01	7,00	0,26	50
Galvanikgrob, 2x	1,0187	10,0500	9,8659	0,82	3,06	3,32	21,87	1007	394	0,94	6,18	0,24	46
Galvanik Ton, 2x	1,0451	5,0600	4,8418	1,69	1,36	5,73	24,30	1630	727	1,69	2,34	0,31	102
Galvanik Ton, 2x	1,0451	5,0000	4,7844	1,70	1,34	5,69	24,03	1630	731	1,69	2,33	0,31	103
Julia Creek v, 1x	1,0234	10,0200	9,7912	0,70	0,32	3,17	16,29	1080	15959	0,63	14,57	0,18	1676
Julia Creek v, 1x	1,0234	10,0100	9,7814	0,67	0,33	3,26	16,61	1082	16296	0,65	15,04	0,18	1716
Ziegelei roh, 1x	1,0156	10,0900	9,9346	1,04	0,58	5,15	34,53	461	<	1,78	0,44	0,41	57
Ziegelei roh, 1x	1,0156	9,9900	9,8361	1,02	0,55	4,90	32,72	455	<	1,69	0,42	0,39	55

Messwerte außerhalb des Kalibrationsbereiches sind grau hinterlegt. f = (Masse bei 40 °C getrocknet)/(Masse bei 105 °C getrocknet)

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 18

	RFA-Messwerte														
	Cr [µg/g]	Mn [µg/g]	Fe [%]	Co [µg/g]	Ni [µg/g]	Cu [µg/g]	Zn [µg/g]	As [µg/g]	Rb [µg/g]	Sr [µg/g]	Y [µg/g]	Zr [µg/g]	Mo [µg/g]	Ba [µg/g]	Pb [µg/g]
S4-Proben															
Galvanik roh	97	1439	1,90	21	1392	129	471	86	115	72	18	132	0,5	482	616
Galvanik roh	93	1437	1,89	21	1378	128	466	84	114	72	18	134	1,0	473	614
Galvanik grob neu	79	1235	1,73	19	1271	113	401	66	107	72	18	140	0,8	451	497
Galvanik grob neu	74	1233	1,71	18	1251	110	391	65	105	72	18	152	0,9	448	481
Galvanik grob alt	71	1274	1,73	21	1286	116	421	74	107	71	19	146	0,6	465	544
Galvanik grob alt	75	1281	1,74	19	1290	115	423	71	107	71	18	146	0,7	462	546
Julia Creek v		411	1,71	16	216	150	820	98	31	336	33	84	178	267	9
Julia Creek v		405	1,73	16	214	151	812	96	30	332	33	83	177	250	10
Ziegelei roh	82	505	2,11	8	26	12	51	<	76	75	30	401	1,3	362	18
Ziegelei roh	77	484	2,01	9	25	10	48	<	75	75	30	449	0,5	353	17
S7-Proben															
Galvanik roh	65	488	0,64	9	238	25	181	72	98	50	13	162	0,5	352	459
Galvanik grob neu	117	397	0,59	7	218	21	128	47	88	48	13	173	0,6	318	307
Galvanik grob alt	61	409	0,55	7	174	18	138	58	94	49	13	165	0,6	342	383
Julia Creek v	35	48	0,22	1	26	<	24	<	24	32	5	76	6,8	236	2
Ziegelei roh	54	86	0,24	2	6	<	12	<	59	68	19	537	<	337	7
Glühverlustrückstände															
Galvanik roh	85	1530	2,00	25	1461	129	491	89	120	82	20	161	1,1	494	648
Galvanik roh	91	1543	2,01	23	1469	129	492	88	119	82	20	155	1,0	506	649
Galvanik grob neu	71	1232	1,72	18	1239	105	390	64	107	79	19	163	0,7	435	493
Galvanik grob neu	74	1222	1,72	19	1234	104	386	63	106	79	19	166	0,6	439	479
Galvanik Ton	128	3071	3,97	52	2987	324	1345	296	237	96	26	87	1,1	879	2105
Julia Creek v		442	2,31	16	237	178	899	155	32	397	37	92	225	270	11
Ziegelei roh	71	543	2,26	10	28	12	51	8	77	78	31	504	0,9	359	17
Ziegelei roh	87	544	2,26	10	28	12	50	8	77	78	31	494	0,6	358	18
Ziegelei grob	68	407	1,71	8	22	9	40	<	69	78	28	533	<	345	16
Ziegelei grob	75	412	1,71	6	23	8	40	<	69	78	28	532	<	343	15
Natronlaugextraktionen															
Galvanik roh, 2x	80	1239	1,57	20	1048	68	395	92	104	71	14	127	0,9	401	576
Galvanik roh, 2x	70	1301	1,67	21	1135	75	419	99	110	73	15	133	0,8	437	605
Galvanik grob, 2x	89	1048	1,52	17	1001	64	344	69	98	71	15	138	0,8	386	453
Galvanikgrob, 2x	129	951	1,41	14	907	56	309	58	89	66	14	131	1,0	358	400
Galvanik Ton, 2x	112	2682	3,50	45	2491	176	1185	236	201	78	12	76	1,1	768	1874
Galvanik Ton, 2x	111	2668	3,49	46	2482	176	1177	231	200	78	12	75	1,0	768	1855
Julia Creek v, 1x		389	1,64	26	205	142	775	90	29	325	31	80	143	240	9
Julia Creek v, 1x		406	1,76	17	212	148	792	100	30	332	32	82	147	252	10
Ziegelei roh, 1x	94	526	2,12	9	27	12	50	<	78	78	32	482	0,7	373	18
Ziegelei roh, 1x	113	498	2,05	9	26	11	49	<	75	75	30	450	0,8	355	18

Messwerte außerhalb des Kalibrationsbereiches sind grau hinterlegt. f = (Masse bei 40 °C getrocknet)/ (Masse bei 105 °C getrocknet)

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 19

	Ergebnisunsicherheiten									
	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V
	[%]	[%]	[%]	[%]	[µg/g]	[µg/g]	[%]	[%]	[%]	[µg/g]
S4-Proben										
Galvanik roh	0,20	0,20	1,05	3,76	90	107	0,06	0,10	0,03	2
Galvanik roh	0,20	0,20	1,05	3,77	89	105	0,06	0,10	0,03	2
Galvanik grob neu	0,20	0,22	1,06	3,73	86	86	0,06	0,11	0,03	2
Galvanik grob neu	0,20	0,22	1,06	3,73	86	86	0,06	0,11	0,03	2
Galvanik grob alt	0,20	0,21	1,05	3,74	86	88	0,06	0,11	0,03	2
Galvanik grob alt	0,20	0,21	1,05	3,76	87	88	0,06	0,11	0,03	2
Julia Creek v	0,20	0,15	1,16	3,68	58	893	0,09	0,41	0,05	18
Julia Creek v	0,20	0,15	1,16	3,71	58	897	0,09	0,41	0,05	18
Ziegelei roh	0,19	0,16	1,02	3,97	81	67	0,06	0,09	0,03	2
Ziegelei roh	0,19	0,16	1,02	3,96	81	67	0,06	0,09	0,03	2
S7-Proben										
Galvanik roh	0,20	0,16	1,08	4,03	83	52	0,06	0,09	0,03	2
Galvanik grob neu	0,20	0,16	1,09	3,94	83	52	0,06	0,09	0,03	2
Galvanik grob alt	0,20	0,16	1,08	4,15	85	51	0,06	0,09	0,03	2
Julia Creek v	0,19	0,17	1,18	3,68	91	590	0,07	0,10	0,03	3
Ziegelei roh	0,19	0,17	1,12	4,98	91	63	0,06	0,10	0,03	2
Glühverlustrückstände										
Galvanik roh	0,20	0,21	1,01	3,65	94	189	0,06	0,11	0,03	2
Galvanik roh	0,20	0,21	1,02	3,66	95	191	0,06	0,11	0,03	2
Galvanik grob neu	0,20	0,23	1,07	3,67	85	99	0,06	0,11	0,03	2
Galvanik grob neu	0,20	0,23	1,07	3,68	85	97	0,06	0,11	0,03	2
Galvanik Ton	0,20	0,16	0,93	3,66	128	169	0,06	0,09	0,03	2
Julia Creek v	0,19	0,15	1,13	3,44	58	1375	0,09	0,45	0,05	20
Ziegelei roh	0,19	0,16	0,98	3,92	79	63	0,06	0,09	0,03	2
Ziegelei roh	0,19	0,16	0,98	3,86	79	63	0,06	0,09	0,03	2
Ziegelei grob	0,18	0,16	1,04	4,20	82	63	0,06	0,09	0,03	2
Ziegelei grob	0,18	0,16	1,04	4,20	81	63	0,06	0,09	0,03	2
Natronlaugeextraktionen										
Galvanik roh, 2x	0,19	0,21	1,14	2,96	58	52	0,08	0,23	0,05	1
Galvanik roh, 2x	0,18	0,20	1,12	2,93	58	55	0,08	0,23	0,05	1
Galvanik grob, 2x	0,18	0,22	1,13	2,93	58	52	0,08	0,24	0,05	1
Galvanikgrob, 2x	0,18	0,20	1,15	3,07	57	52	0,08	0,22	0,05	1
Galvanik Ton, 2x	0,20	0,16	0,98	3,82	93	75	0,06	0,09	0,03	2
Galvanik Ton, 2x	0,20	0,16	0,98	3,84	93	76	0,06	0,09	0,03	2
Julia Creek v,1x	0,19	0,15	1,16	3,72	58	841	0,09	0,39	0,05	17
Julia Creek v,1x	0,19	0,15	1,16	3,68	58	857	0,09	0,41	0,05	18
Ziegelei roh,1x	0,18	0,16	1,02	4,25	81	66	0,06	0,09	0,03	2
Ziegelei roh,1x	0,18	0,16	1,04	3,98	81	66	0,06	0,09	0,03	2

A.2 RFA-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 20

	Ergebnisunsicherheiten														
	Cr [µg/g]	Mn [µg/g]	Fe [%]	Co [µg/g]	Ni [µg/g]	Cu [µg/g]	Zn [µg/g]	As [µg/g]	Rb [µg/g]	Sr [µg/g]	Y [µg/g]	Zr [µg/g]	Mo [µg/g]	Ba [µg/g]	Pb [µg/g]
S4-Proben															
Galvanik roh	5	33	0,08	1	26	2	5	3	2	6	1	12	0,3	29	2
Galvanik roh	5	33	0,08	1	26	2	5	3	2	6	1	12	0,3	29	2
Galvanik grob neu	5	33	0,08	1	24	2	5	3	2	6	1	12	0,3	29	2
Galvanik grob neu	5	33	0,08	2	23	2	5	3	2	6	1	12	0,3	29	2
Galvanik grob alt	5	33	0,08	1	24	2	5	3	2	6	1	12	0,3	29	2
Galvanik grob alt	5	33	0,08	1	24	2	5	3	2	6	1	12	0,3	29	2
Julia Creek v		28	0,13	2	5	11	6	6	3	9	2	16	9,0	27	5
Julia Creek v		28	0,13	2	4	11	6	6	3	9	2	16	8,9	27	5
Ziegelei roh	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	10	0,3	30	2
Ziegelei roh	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	12	0,3	30	2
S7-Proben															
Galvanik roh	5	34	0,09	2	5	2	5	3	2	6	1	11	0,3	30	2
Galvanik grob neu	5	34	0,09	2	4	2	5	3	2	6	1	11	0,3	31	2
Galvanik grob alt	5	34	0,09	2	4	2	5	3	2	6	1	11	0,3	31	2
Julia Creek v		35	0,09	2	3	3	5	3	3	6	1	15	0,3	33	2
Ziegelei roh		35	0,09	2	3	2	5	3	3	6	1	16	0,3	31	2
Glühverlustrückstände															
Galvanik roh	5	33	0,08	1	27	2	5	3	2	6	1	11	0,3	29	2
Galvanik roh	5	33	0,08	1	28	2	5	3	2	6	1	11	0,3	29	2
Galvanik grob neu	5	33	0,08	2	23	2	5	3	2	6	1	11	0,3	29	2
Galvanik grob neu	5	33	0,08	1	23	2	5	3	2	6	1	11	0,3	29	2
Galvanik Ton	5	36	0,07	2	57	4	6	5	4	6	1	14	0,3	34	4
Julia Creek v		28	0,12	2	5	11	6	6	3	10	2	16	11,4	27	3
Ziegelei roh	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	14	0,3	30	2
Ziegelei roh	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	14	0,3	30	2
Ziegelei grob	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	16	0,3	31	2
Ziegelei grob	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	15	0,3	31	2
Natronlaugeextraktionen															
Galvanik roh, 2x		27	0,13	2	19	11	6	6	2	8	2	15	0,6	25	6
Galvanik roh, 2x		27	0,13	2	21	11	6	6	2	8	2	15	0,6	25	6
Galvanik grob, 2x		28	0,13	2	18	11	6	6	2	8	2	14	0,6	25	5
Galvanikgrob, 2x		28	0,13	2	17	11	6	6	2	8	2	15	0,6	25	4
Galvanik Ton, 2x	5	35	0,07	2	47	3	6	4	4	6	1	15	0,3	31	4
Galvanik Ton, 2x	5	35	0,07	2	47	3	6	4	4	6	1	15	0,3	31	4
Julia Creek v, 1x		28	0,13	2	4	11	6	6	3	9	2	16	7,2	27	6
Julia Creek v, 1x		28	0,13	2	4	11	6	6	3	9	2	16	7,4	27	5
Ziegelei roh, 1x	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	13	0,3	30	2
Ziegelei roh, 1x	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	12	0,3	30	2

A.3 Auf die eingesetzte Trockenmasse bezogene RFA-Werte und Ergebnisunsicherheiten. 1

	RFA-Messwerte									
	Na [%]	Mg [%]	Al [%]	Si [%]	P [µg/g]	S [µg/g]	K [%]	Ca [%]	Ti [%]	V [µg/g]
Galvanikböden										
<i>Galvanik roh</i>										
E0	0,34	2,69	5,22	26,19	1699	1767	1,42	6,17	0,29	75
E1/1	0,30	1,81	4,71	24,69	1448	1026	1,30	3,04	0,28	72
E1/1E2/1	0,30	1,40	4,58	25,09	1330	862	1,30	1,89	0,28	69
E1/1E2/1E3	0,30	0,68	4,63	27,17	1203	0	1,33	0,16	0,29	62
E1/2	0,30	0,92	4,50	24,17	1335	954	1,29	0,88	0,27	69
E1/2E2/1	0,30	0,67	4,52	25,69	1104	888	1,31	0,31	0,28	68
E1/2E2/1E3	0,29	0,68	4,76	26,55	1198	0	1,35	0,14	0,29	61
E1/3	0,28	0,71	4,49	24,64	1257	941	1,30	0,43	0,27	71
E1/3E2/1	0,29	0,64	4,52	25,59	917	874	1,31	0,19	0,28	67
E1/3E2/1E3	0,30	0,63	4,54	27,01	1018	0	1,31	0,14	0,29	60
E1/4	0,29	0,69	4,31	24,09	1169	867	1,27	0,29	0,26	69
E1/4E2/1	0,32	0,72	4,74	29,02	805	880	1,44	0,16	0,31	71
E1/4E2/2	0,32	0,72	4,78	29,37	731	861	1,46	0,15	0,31	72
E1/4E2/3	0,34	0,70	4,70	30,19	677	821	1,47	0,15	0,32	71
E1/4E2/4	0,32	0,71	4,82	29,63	698	864	1,49	0,14	0,31	71
E1/4E2/1E3	0,31	0,79	5,32	30,58	399	0	1,55	0,14	0,33	72
E1/4E2/2E3	0,31	0,77	5,27	30,50	359	0	1,55	0,14	0,33	71
E1/4E2/3E3	0,29	0,75	5,20	29,48	345	0	1,51	0,14	0,32	69
E1/4E2/4E3	0,31	0,73	5,20	30,78	299	0	1,54	0,14	0,33	68
E1/4E2/4E3/2	0,32	0,72	5,10	31,02	251	0	1,52	0,14	0,32	70
<i>Galvanik grob neu</i>										
E0	0,33	3,11	4,63	24,67	1474	1013	1,22	6,79	0,28	65
E1/4	0,26	0,60	3,86	22,68	967	734	1,15	0,25	0,24	61
E1/4E2/2	0,28	0,59	3,88	24,64	607	661	1,17	0,12	0,25	56
E1/4E2/2E3/1	0,30	0,56	3,94	26,92	528	0	1,22	0,12	0,27	53
<i>Galvanik grob alt</i>										
E0	0,35	3,06	4,71	25,32	1407	1031	1,27	6,68	0,28	66
E1/1	0,30	1,86	4,36	23,70	1284	800	1,19	3,26	0,26	63
E1/1E2/1	0,32	1,53	4,25	24,68	1217	707	1,19	2,21	0,27	60
E1/1E2/1E3	0,29	0,65	4,41	26,00	1151	29	1,22	0,16	0,28	56
E1/2	0,30	0,95	4,28	24,42	1234	782	1,21	0,96	0,26	60
E1/2E2/1	0,31	0,62	4,30	26,37	907	813	1,24	0,22	0,27	59
E1/2E2/1E3	0,29	0,63	4,51	26,22	1176	25	1,26	0,14	0,28	56
E1/3	0,28	0,64	4,19	23,65	1145	822	1,19	0,35	0,25	61
E1/3E2/1	0,29	0,57	4,13	25,15	663	786	1,20	0,15	0,26	56
E1/3E2/1E3	0,26	0,55	4,08	23,56	923	32	1,17	0,12	0,25	53
E1/4	0,28	0,62	4,32	24,05	1099	787	1,20	0,25	0,26	60
E1/4E2/1	0,28	0,55	3,99	23,64	652	726	1,13	0,13	0,25	54
E1/4E2/1E3	0,28	0,54	4,03	24,99	861	4	1,19	0,12	0,27	54
E1/4	0,27	0,61	4,22	23,09	1075	790	1,18	0,24	0,26	61
E1/4E2/2	0,28	0,54	4,01	24,38	572	668	1,18	0,13	0,26	55
E1/4E2/2E3	0,29	0,57	4,24	26,10	532	0	1,24	0,12	0,28	53
E1/4	0,27	0,61	4,28	23,53	1092	798	1,20	0,24	0,25	61
E1/4E2/3	0,29	0,54	3,96	24,29	536	646	1,17	0,12	0,25	54
E1/4E2/3E3	0,25	0,53	4,00	23,17	450	8	1,14	0,11	0,24	49
<i>Galvanik Ton</i>										
E0	0,23	1,53	6,11	25,56	2432	1406	1,79	2,56	0,31	116
E1/3	0,19	0,85	6,24	24,72	2285	1156	1,67	0,33	0,30	115
E1/3E2/1	0,19	0,82	6,05	24,99	1656	1126	1,65	0,22	0,31	108
E1/3E2/1E3	0,18	0,82	6,19	25,30	2038	170	1,66	0,18	0,31	101

Alle Messwerte, bis auf die grau hinterlegten, sind Mittelwerte von mindestens zwei Proben. Die grau unterlegten Werte wurden mit nur jeweils einer Probe bestimmt (s. Kapitel 6.1.2.1)

A.3 Auf die eingesetzte Trockenmasse bezogene RFA-Werte und Ergebnisunsicherheiten. 2

	RFA-Messwerte														
	Cr [µg/g]	Mn [µg/g]	Fe [%]	Co [µg/g]	Ni [µg/g]	Cu [µg/g]	Zn [µg/g]	As [µg/g]	Rb [µg/g]	Sr [µg/g]	Y [µg/g]	Zr [µg/g]	Mo [µg/g]	Ba [µg/g]	Pb [µg/g]
Galvanikböden															
<i>Galvanik roh</i>															
E0	86	1505	1,95	23	1449	133	485	88	117	77	20	155	0,8	506	633
E1/1	79	783	1,95	20	924	130	380	82	118	52	19	132	0,8	435	629
E1/1E2/1	81	445	1,94	18	839	126	349	79	117	44	19	139	0,9	330	640
E1/1E2/1E3	88	333	1,86	13	519	47	270	68	116	38	14	151	0,7	256	360
E1/2	88	544	1,95	16	711	122	331	79	118	40	19	127	0,9	343	617
E1/2E2/1	85	373	1,85	13	566	124	293	68	119	39	20	139	1,0	286	621
E1/2E2/1E3	74	308	1,79	12	287	60	219	65	116	38	12	146	0,8	260	384
E1/3	77	451	1,95	15	613	119	308	75	118	39	19	136	1,0	319	613
E1/3E2/1	83	334	1,76	11	425	111	260	61	118	37	19	133	1,0	263	537
E1/3E2/1E3	100	289	1,67	10	162	57	193	60	114	38	13	153	0,7	260	381
E1/4	85	368	1,95	14	534	106	282	68	116	40	18	121	0,6	288	598
E1/4E2/1	86	323	1,82	12	355	98	247	59	131	45	19	150	1,2	275	498
E1/4E2/2	97	314	1,76	14	280	95	223	58	130	45	19	156	0,8	272	433
E1/4E2/3	98	309	1,71	11	238	92	208	58	132	46	19	156	0,8	275	402
E1/4E2/4	100	308	1,68	11	212	90	198	58	131	46	18	143	0,9	273	378
E1/4E2/1E3	179	308	1,76	12	154	55	196	59	131	47	12	169	0,5	278	300
E1/4E2/2E3	92	303	1,66	12	84	54	176	59	131	46	12	161	0,8	280	301
E1/4E2/3E3	106	294	1,59	10	65	56	164	58	127	45	11	148	0,9	268	295
E1/4E2/4E3	102	297	1,55	11	52	54	159	59	128	46	12	157	0,6	277	295
E1/4E2/4E3/2	125	298	1,56	10	57	53	160	58	129	46	11	146	0,6	278	301
<i>Galvanik grob neu</i>															
E0	86	1208	1,70	19	1224	107	379	96	101	72	16	153	1,2	424	483
E1/4	65	287	1,69	11	493	91	230	47	102	36	16	114	0,6	253	453
E1/4E2/2	85	231	1,40	9	250	69	163	35	98	36	15	130	0,6	216	263
E1/4E2/2E3/1	82	216	1,36	7	76	41	126	35	101	38	11	142	0,4	226	218
<i>Galvanik grob alt</i>															
E0	86	1218	1,67	19	1210	105	383	65	102	72	18	161	0,6	448	480
E1/1	66	476	1,67	14	846	107	319	64	102	48	18	136	0,7	368	514
E1/1E2/1	82	347	1,66	13	757	101	278	57	99	43	19	140	0,7	287	485
E1/1E2/1E3	99	274	1,61	12	512	39	219	49	98	35	15	154	0,4	230	290
E1/2	70	346	1,67	14	655	99	266	58	102	38	17	142	0,6	295	468
E1/2E2/1	68	296	1,54	10	440	100	221	49	105	36	19	148	0,7	246	443
E1/2E2/1E3	75	261	1,52	8	219	53	174	48	101	36	13	152	0,7	241	340
E1/3	80	315	1,67	12	552	96	244	54	101	34	18	122	0,8	270	464
E1/3E2/1	67	281	1,43	9	326	85	198	45	103	34	17	138	0,9	235	372
E1/3E2/1E3	71	245	1,40	8	124	48	154	45	99	33	12	112	0,7	223	305
E1/4	82	297	1,67	11	465	89	222	50	101	34	17	136	0,6	256	451
E1/4E2/1	198	264	1,43	8	291	75	181	40	97	32	16	130	0,5	219	339
E1/4E2/1E3	81	243	1,41	9	140	49	151	41	98	34	12	135	0,5	229	291
E1/4	67	312	1,66	11	472	94	232	54	101	34	17	130	0,7	262	487
E1/4E2/2	72	266	1,34	8	231	78	167	42	99	33	16	123	0,8	223	332
E1/4E2/2E3	62	235	1,27	7	61	37	121	39	96	34	9	128	0,7	228	218
E1/4	72	302	1,66	11	465	91	225	53	101	34	17	126	0,7	261	462
E1/4E2/3	88	254	1,32	8	206	74	156	41	97	33	15	122	0,9	222	295
E1/4E2/3E3	158	233	1,23	6	49	38	115	39	92	32	8	102	0,8	218	218
<i>Galvanik Ton</i>															
E0	116	3015	3,62	53	2832	342	1311	283	205	85	23	74	1,3	853	2083
E1/3	110	938	3,58	33	1316	283	811	269	202	52	23	73	1,3	566	2010
E1/3E2/1	111	806	2,96	29	808	247	653	230	203	50	23	74	1,2	392	1737
E1/3E2/1E3	97	644	2,92	23	227	110	471	224	189	48	11	70	1,2	358	1376

Alle Messwerte, bis auf die grau hinterlegten, sind Mittelwerte von mindestens zwei Proben. Die grau unterlegten Werte wurden mit nur jeweils einer Probe bestimmt (s. Kapitel 6.1.2.1)

A.3 Auf die eingesetzte Trockenmasse bezogene RFA-Werte und Ergebnisunsicherheiten. 3

	Ergebnisunsicherheiten									
	Na [%]	Mg [%]	Al [%]	Si [%]	P [µg/g]	S [µg/g]	K [%]	Ca [%]	Ti [%]	V [µg/g]
Galvanikböden										
<i>Galvanik roh</i>										
E0	0,20	0,21	1,06	3,87	97	196	0,06	0,11	0,03	2
E1/1	0,20	0,30	1,29	5,27	197	189	0,15	0,32	0,05	7
E1/1E2/1	0,20	0,25	1,25	5,18	182	157	0,15	0,23	0,04	7
E1/1E2/1E3	0,18	0,19	1,18	5,46	167		0,15	0,09	0,04	6
E1/2	0,18	0,20	1,17	4,88	177	173	0,14	0,14	0,04	7
E1/2E2/1	0,19	0,19	1,22	5,24	160	164	0,15	0,11	0,05	7
E1/2E2/1E3	0,18	0,19	1,19	5,41	170		0,16	0,09	0,05	6
E1/3	0,18	0,19	1,17	4,93	169	170	0,15	0,11	0,04	7
E1/3E2/1	0,19	0,19	1,23	5,32	145	165	0,16	0,10	0,05	7
E1/3E2/1E3	0,19	0,19	1,23	5,69	159		0,16	0,09	0,05	7
E1/4	0,18	0,18	1,12	4,77	157	155	0,14	0,10	0,04	6
E1/4E2/1	0,21	0,21	1,35	6,03	142	167	0,18	0,10	0,05	8
E1/4E2/2	0,21	0,21	1,37	6,20	138	166	0,18	0,10	0,05	8
E1/4E2/3	0,22	0,22	1,42	6,49	138	161	0,19	0,11	0,05	8
E1/4E2/4	0,22	0,22	1,42	6,41	140	171	0,19	0,10	0,05	8
E1/4E2/1E3	0,21	0,22	1,39	6,45	112		0,19	0,10	0,05	8
E1/4E2/2E3	0,21	0,22	1,40	6,59	110		0,20	0,10	0,05	8
E1/4E2/3E3	0,20	0,21	1,37	6,45	107		0,20	0,10	0,05	8
E1/4E2/4E3	0,21	0,22	1,43	6,86	107		0,21	0,10	0,06	8
E1/4E2/4E3/2	0,21	0,22	1,44	6,91	104		0,21	0,10	0,06	9
<i>Galvanik grob neu</i>										
E0	0,20	0,22	1,08	3,90	89	106	0,06	0,11	0,03	2
E1/4	0,16	0,17	1,06	4,65	141	137	0,14	0,09	0,04	6
E1/4E2/2	0,18	0,19	1,20	5,60	124	138	0,17	0,09	0,05	7
E1/4E2/2E3/1	0,18	0,19	1,23	6,29	119	48	0,18	0,09	0,05	7
<i>Galvanik grob alt</i>										
E0	0,20	0,22	1,07	3,80	87	108	0,06	0,11	0,03	2
E1/1	0,19	0,32	1,26	5,22	191	155	0,16	0,37	0,05	7
E1/1E2/1	0,19	0,28	1,26	5,35	184	137	0,16	0,28	0,05	7
E1/1E2/1E3	0,18	0,18	1,17	5,51	173	50	0,15	0,09	0,05	6
E1/2	0,18	0,21	1,17	5,12	179	149	0,15	0,16	0,04	7
E1/2E2/1	0,19	0,19	1,23	5,75	152	163	0,17	0,10	0,05	7
E1/2E2/1E3	0,18	0,19	1,24	5,85	189	51	0,17	0,09	0,05	7
E1/3	0,17	0,18	1,12	4,92	166	157	0,15	0,10	0,04	7
E1/3E2/1	0,18	0,18	1,20	5,63	128	162	0,17	0,09	0,05	7
E1/3E2/1E3	0,17	0,17	1,14	5,36	158	47	0,17	0,08	0,05	7
E1/4	0,17	0,17	1,12	4,98	160	149	0,15	0,09	0,04	6
E1/4E2/1	0,17	0,18	1,15	5,26	124	149	0,16	0,08	0,04	7
E1/4E2/1E3	0,17	0,17	1,14	5,66	148	46	0,16	0,08	0,05	7
E1/4	0,17	0,17	1,08	4,75	155	149	0,14	0,09	0,04	6
E1/4E2/2	0,18	0,18	1,20	5,63	122	142	0,17	0,09	0,05	7
E1/4E2/2E3	0,19	0,19	1,30	6,42	127		0,20	0,09	0,05	8
E1/4	0,17	0,17	1,11	4,87	158	151	0,14	0,09	0,04	7
E1/4E2/3	0,18	0,18	1,20	5,66	119	138	0,17	0,09	0,05	7
E1/4E2/3E3	0,16	0,17	1,14	5,53	107	44	0,17	0,08	0,05	7
<i>Galvanik Ton</i>										
E0	0,20	0,17	0,97	3,77	127	152	0,06	0,09	0,03	2
E1/3	0,19	0,18	1,08	4,25	209	170	0,12	0,10	0,04	6
E1/3E2/1	0,19	0,18	1,15	4,55	174	177	0,13	0,10	0,04	7
E1/3E2/1E3	0,17	0,17	1,08	4,46	216	51	0,14	0,09	0,04	7

Alle Messwerte, bis auf die grau hinterlegten, sind Mittelwerte von mindestens zwei Proben. Die grau unterlegten Werte wurden mit nur jeweils einer Probe bestimmt (s. Kapitel 6.1.2.1)

A.3 Auf die eingesetzte Trockenmasse bezogene RFA-Werte und Ergebnisunsicherheiten. 4

	Ergebnisunsicherheiten														
	Cr [µg/g]	Mn [µg/g]	Fe [%]	Co [µg/g]	Ni [µg/g]	Cu [µg/g]	Zn [µg/g]	As [µg/g]	Rb [µg/g]	Sr [µg/g]	Y [µg/g]	Zr [µg/g]	Mo [µg/g]	Ba [µg/g]	Pb [µg/g]
Galvanikböden															
<i>Galvanik roh</i>															
E0	5	35	0,08	2	27	3	5	3	3	6	1	12	0,3	30	2
E1/1	10	92	0,15	3	90	13	35	9	12	9	2	21	0,3	61	52
E1/1E2/1	10	65	0,15	3	81	12	32	9	11	9	2	21	0,3	52	52
E1/1E2/1E3	11	55	0,15	2	50	6	26	8	11	8	2	21	0,3	46	30
E1/2	10	69	0,15	2	67	11	29	8	11	8	2	19	0,3	50	49
E1/2E2/1	11	59	0,15	2	56	12	28	8	12	8	2	21	0,3	49	52
E1/2E2/1E3	10	53	0,15	2	29	7	22	8	12	8	2	21	0,3	47	33
E1/3	10	62	0,15	2	57	11	28	8	11	8	2	19	0,3	49	48
E1/3E2/1	11	57	0,15	2	44	11	27	8	12	8	2	21	0,3	48	47
E1/3E2/1E3	13	54	0,15	2	18	7	22	8	12	8	2	22	0,3	49	36
E1/4	10	55	0,14	2	49	10	25	7	11	8	2	18	0,3	46	46
E1/4E2/1	12	60	0,16	2	37	11	26	8	14	9	2	23	0,4	53	45
E1/4E2/2	13	60	0,16	3	30	11	25	8	14	10	2	24	0,3	54	41
E1/4E2/3	14	62	0,16	3	27	11	24	8	15	10	3	25	0,4	56	40
E1/4E2/4	14	62	0,16	3	24	11	24	8	15	10	2	24	0,4	56	38
E1/4E2/1E3	21	60	0,16	2	17	7	22	8	14	10	2	25	0,3	54	29
E1/4E2/2E3	13	60	0,16	2	11	7	22	8	15	10	2	25	0,3	55	30
E1/4E2/3E3	14	59	0,15	2	9	7	21	8	15	10	2	24	0,3	54	31
E1/4E2/4E3	14	62	0,16	3	8	8	21	9	15	10	2	26	0,3	57	32
E1/4E2/4E3/2	17	62	0,16	2	9	8	21	9	16	10	2	25	0,3	57	33
<i>Galvanik grob neu</i>															
E0	5	34	0,08	2	23	2	5	3	2	6	1	12	0,3	30	2
E1/4	9	49	0,14	2	50	9	23	6	10	7	2	18	0,3	43	39
E1/4E2/2	12	51	0,15	2	31	9	21	6	12	8	2	22	0,3	47	30
E1/4E2/2E3/1	13	51	0,15	2	11	6	18	6	13	9	2	24	0,3	49	26
<i>Galvanik grob alt</i>															
E0	5	34	0,08	2	23	2	5	3	2	6	1	11	0,3	30	2
E1/1	10	72	0,15	3	91	12	33	8	11	9	2	22	0,3	58	48
E1/1E2/1	11	60	0,15	2	82	11	30	8	11	9	2	22	0,3	52	46
E1/1E2/1E3	12	52	0,15	2	55	5	24	7	11	8	2	22	0,3	45	28
E1/2	10	57	0,14	2	69	11	27	7	11	8	2	21	0,3	50	42
E1/2E2/1	10	56	0,15	2	50	12	26	7	12	8	2	23	0,3	49	45
E1/2E2/1E3	11	54	0,15	2	26	7	22	7	12	8	2	24	0,3	49	36
E1/3	10	53	0,14	2	57	10	25	7	11	8	2	19	0,3	46	41
E1/3E2/1	10	55	0,15	2	39	11	24	7	13	8	2	22	0,3	48	40
E1/3E2/1E3	11	51	0,15	2	16	7	20	7	12	8	2	20	0,3	46	34
E1/4	10	51	0,14	2	48	9	23	7	11	8	2	20	0,3	45	40
E1/4E2/1	24	52	0,14	2	35	9	22	6	12	8	2	21	0,3	46	36
E1/4E2/1E3	12	50	0,15	2	17	7	19	6	12	8	2	22	0,3	46	32
E1/4	9	51	0,14	2	48	10	23	7	10	7	2	19	0,3	44	43
E1/4E2/2	11	55	0,15	2	30	10	22	7	13	8	2	22	0,3	48	38
E1/4E2/2E3	11	56	0,16	2	10	6	19	7	14	9	2	24	0,3	53	29
E1/4	10	52	0,14	2	48	10	23	7	11	7	2	19	0,3	45	41
E1/4E2/3	13	54	0,15	2	27	10	21	7	13	8	2	22	0,3	48	34
E1/4E2/3E3	22	51	0,14	2	8	6	17	7	12	8	2	20	0,3	47	27
<i>Galvanik Ton</i>															
E0	5	36	0,07	2	54	4	6	4	4	6	1	15	0,3	34	4
E1/3	8	67	0,14	3	77	15	37	15	12	7	2	16	0,3	49	83
E1/3E2/1	10	71	0,15	3	56	16	38	15	14	8	2	17	0,3	46	91
E1/3E2/1E3	9	62	0,16	2	16	8	30	16	14	7	1	15	0,3	43	77

Alle Messwerte, bis auf die grau hinterlegten, sind Mittelwerte von mindestens zwei Proben. Die grau unterlegten Werte wurden mit nur jeweils einer Probe bestimmt (s. Kapitel 6.1.2.1)

A.3 Auf die eingesetzte Trockenmasse bezogene RFA-Werte und Ergebnisunsicherheiten. 5

	RFA-Messwerte									
	Na [%]	Mg [%]	Al [%]	Si [%]	P [µg/g]	S [µg/g]	K [%]	Ca [%]	Ti [%]	V [µg/g]
Ziegelei										
<i>Ziegelei roh</i>										
E0	0,67	0,69	5,43	34,78	588	0	1,76	0,44	0,40	58
E1/1	0,65	0,56	4,73	31,27	462	0	1,60	0,28	0,36	57
E1/1E2/1	0,65	0,52	4,46	30,46	338	0	1,56	0,25	0,35	52
E1/1E2/1E3	0,65	0,50	4,37	30,95	539	0	1,58	0,24	0,35	50
<i>Ziegelei grob</i>										
E0	0,73	0,62	5,01	35,34	491	0	1,77	0,42	0,40	53
E1/1	0,78	0,56	4,81	35,79	431	0	1,72	0,31	0,39	54
E1/1E2/1	0,81	0,52	4,64	37,22	281	0	1,75	0,31	0,40	52
E1/1E2/1E3	0,81	0,51	4,62	37,52	561	0	1,76	0,30	0,39	48
<i>Ziegelei Ton</i>										
E0	0,34	1,09	9,03	24,02	1199	31	2,51	0,75	0,61	181
E1/1	0,30	1,04	9,11	23,40	1197	30	2,48	0,32	0,59	180
E1/1E2/1	0,31	1,02	9,04	23,57	1180	31	2,47	0,16	0,60	172
E1/1E2/1E3	0,30	1,00	8,85	23,47	1476	9	2,44	0,13	0,59	161
Julia Creek Ölschiefer										
<i>vorextrahiert</i>										
E0	0,62	0,34	3,34	17,04	1130	20438	0,65	15,61	0,18	1743
E1/1	0,44	0,32	3,45	17,14	1109	16801	0,66	6,06	0,19	1861
E1/1E2/1	0,39	0,29	3,21	16,24	932	16596	0,62	2,06	0,17	1752
E1/1E2/1E3/2	0,23	0,19	2,28	11,56	1251	278	0,49	0,03	0,13	1069
E1/2	0,39	0,30	3,38	17,20	1081	17398	0,66	0,70	0,18	1970
E1/2E2/1	0,41	0,29	3,31	17,30	138	18254	0,65	0,21	0,18	1901
E1/2E2/1E3/2	0,26	0,21	2,68	14,36	950	62	0,59	0,03	0,16	1104
E1/3	0,39	0,29	3,27	16,82	534	17413	0,64	0,39	0,18	1899
E1/3E2/1	0,39	0,27	3,10	16,35	106	17151	0,60	0,14	0,17	1756
E1/3E2/1E3/2	0,26	0,21	2,66	14,24	898	64	0,59	0,03	0,16	1111
E1/4	0,39	0,29	3,23	16,73	301	17169	0,63	0,29	0,18	1863
E1/4E2/1	0,39	0,29	3,25	16,99	108	17732	0,63	0,13	0,18	1857
E1/4E2/1E3/2	0,21	0,17	2,18	11,64	794	50	0,48	0,03	0,13	906
E1/4E2/2	0,40	0,28	3,18	16,71	67	17288	0,62	0,10	0,18	1777
E1/4E2/2E3/2	0,20	0,16	2,00	10,76	696	33	0,44	0,02	0,12	812
<i>Julia Creek Ölschiefer roh</i>										
E0	0,56	0,21	2,32	16,33	861	23567	0,43	17,49	0,12	2190
E1/4	0,26	0,19	2,19	15,83	190	19122	0,41	0,17	0,12	2389
E1/4E2/1	0,25	0,19	2,24	16,13	98	18570	0,42	0,11	0,13	2382
S4-Proben										
Galvanik roh	0,34	2,81	4,85	25,61	1565	1045	1,35	6,11	0,28	73
Galvanik grob neu	0,35	3,03	4,48	25,13	1374	827	1,23	6,40	0,27	66
Galvanik grob alt	0,34	2,83	4,48	24,18	1369	824	1,22	6,10	0,27	64
Julia Creek v	0,48	0,31	3,27	16,85	1150	17479	0,66	15,73	0,19	1775
Ziegelei roh	0,70	0,55	4,92	31,68	479	0	1,66	0,40	0,38	56
Natronlaugeextraktionen										
Galvanik roh, 2x	0,99	3,71	4,35	28,03	1314	514	1,24	8,09	0,31	63
Galvanik grob, 2x	0,95	3,76	4,00	26,22	1182	452	1,12	7,58	0,29	55
Galvanik Ton, 2x	1,81	1,44	6,09	25,76	1738	777	1,80	2,49	0,33	109
Julia Creek v, 1x	0,71	0,34	3,32	17,02	1119	16690	0,66	15,32	0,19	1755
Ziegelei roh, 1x	0,99	0,54	4,82	32,25	439	0	1,66	0,41	0,38	54

Alle Messwerte, bis auf die grau hinterlegten, sind Mittelwerte von mindestens zwei Proben. Die grau unterlegten Werte wurden mit nur jeweils einer Probe bestimmt (s. Kapitel 6.1.2.1)

A.3 Auf die eingesetzte Trockenmasse bezogene RFA-Werte und Ergebnisunsicherheiten. 6

	RFA-Messwerte														
	Cr [µg/g]	Mn [µg/g]	Fe [%]	Co [µg/g]	Ni [µg/g]	Cu [µg/g]	Zn [µg/g]	As [µg/g]	Rb [µg/g]	Sr [µg/g]	Y [µg/g]	Zr [µg/g]	Mo [µg/g]	Ba [µg/g]	Pb [µg/g]
Ziegelei															
<i>Ziegelei roh</i>															
E0	87	483	2,00	9	24	10	44	4	72	81	31	579	0,8	367	16
E1/1	70	442	2,00	9	24	11	45	7	71	70	27	425	0,6	314	16
E1/1E2/1	85	166	1,86	5	22	9	41	7	70	67	21	396	0,5	289	11
E1/1E2/1E3	70	148	1,85	5	20	9	40	7	70	67	18	428	0,3	290	11
<i>Ziegelei grob</i>															
E0	82	432	1,75	7	22	9	40	3	70	81	29	550	0,7	371	15
E1/1	80	382	1,75	7	22	8	40	6	71	78	28	519	0,4	343	15
E1/1E2/1	74	167	1,66	6	21	7	38	6	73	79	24	529	0,3	335	12
E1/1E2/1E3	78	155	1,63	5	19	7	36	6	71	79	22	554	0,2	332	11
<i>Ziegelei Ton</i>															
E0	142	1810	7,78	28	81	54	168	31	169	81	63	178	2,1	503	49
E1/1	144	1791	7,78	28	79	53	167	32	170	70	62	171	1,5	481	49
E1/1E2/1	144	659	7,51	17	76	51	160	32	170	66	50	172	1,7	395	44
E1/1E2/1E3	140	459	7,51	16	70	51	155	32	167	64	22	172	1,8	353	34
Julia Creek Ölschiefer															
<i>vorextrahiert</i>															
E0		407	1,75	16	215	152	807	102	30	357	33	83	198	253	9
E1/1		219	1,75	12	198	146	683	79	28	162	31	75	167	240	9
E1/1E2/1		128	1,75	11	181	142	606	60	27	80	30	72	149	210	9
E1/1E2/1E3/2		29	1,31	1	10	26	41	39	23	22	5	60	54	152	9
E1/2		100	1,75	10	175	154	589	45	31	59	32	78	175	220	10
E1/2E2/1		88	1,59	7	98	132	426	24	31	40	24	80	149	204	7
E1/2E2/1E3/2		29	0,61	1	2	29	21	14	26	23	4	68	16	165	4
E1/3		91	1,75	9	152	146	518	38	30	45	31	77	168	210	9
E1/3E2/1		82	1,60	6	93	119	392	30	28	35	22	73	140	191	6
E1/3E2/1E3/2		29	0,62	1	2	25	19	17	26	23	4	68	17	173	4
E1/4		88	1,75	8	140	144	487	38	29	42	29	75	162	207	9
E1/4E2/1		84	1,59	6	94	123	399	27	30	36	23	78	146	201	6
E1/4E2/1E3/2		23	0,51	1	2	21	16	15	22	19	4	57	17	135	3
E1/4E2/2		83	1,49	5	70	107	303	20	29	33	17	76	129	198	4
E1/4E2/2E3/2		21	0,45	1	2	20	13	13	20	18	3	52	10	125	3
<i>Julia Creek Ölschiefer roh</i>															
E0		494	1,37	10	260	145	794	171	20	373	27	67	224	218	9
E1/4		64	1,36	6	170	128	394	55	20	26	20	61	197	196	8
E1/4E2/1		61	1,23	5	106	106	268	46	20	24	14	61	187	192	5
S4-Proben															
Galvanik roh	98	1481	1,95	22	1427	132	483	88	118	74	19	137	0,8	492	633
Galvanik grob neu	76	1221	1,70	18	1247	110	392	65	105	71	18	144	0,9	445	484
Galvanik grob alt	70	1229	1,67	19	1239	111	406	70	103	68	18	140	0,6	446	524
Julia Creek v		417	1,75	16	220	154	833	99	31	341	34	85	181	264	9
Ziegelei roh	77	481	2,00	9	25	11	48	4	73	73	29	414	0,8	348	17
Natronlaugextraktionen															
Galvanik roh, 2x	90	1517	1,94	24	1302	85	485	114	127	86	17	155	1,0	500	705
Galvanik grob, 2x	126	1151	1,69	18	1099	69	376	73	108	79	16	155	1,1	429	491
Galvanik Ton, 2x	119	2852	3,73	49	2651	188	1260	249	214	83	13	80	1,1	819	1988
Julia Creek v, 1x		411	1,75	22	216	150	810	98	30	340	33	84	150	254	10
Ziegelei roh, 1x	99	491	2,00	8	26	11	48	3	73	73	30	447	0,7	349	17

Alle Messwerte, bis auf die grau hinterlegten, sind Mittelwerte von mindestens zwei Proben. Die grau unterlegten Werte wurden mit nur jeweils einer Probe bestimmt (s. Kapitel 6.1.2.1)

A.3 Auf die eingesetzte Trockenmasse bezogene RFA-Werte und Ergebnisunsicherheiten. 7

	Ergebnisunsicherheiten									
	Na [%]	Mg [%]	Al [%]	Si [%]	P [µg/g]	S [µg/g]	K [%]	Ca [%]	Ti [%]	V [µg/g]
Ziegelei										
<i>Ziegelei roh</i>										
E0	0,19	0,16	1,02	4,27	81		0,06	0,10	0,03	2
E1/1	0,23	0,19	1,33	6,23	112		0,18	0,11	0,05	6
E1/1E2/1	0,22	0,19	1,32	6,25	104		0,18	0,11	0,05	6
E1/1E2/1E3	0,22	0,19	1,33	6,38	118		0,18	0,11	0,05	6
<i>Ziegelei grob</i>										
E0	0,19	0,16	1,04	4,37	81		0,06	0,09	0,03	2
E1/1	0,27	0,22	1,57	7,78	127		0,22	0,13	0,06	7
E1/1E2/1	0,28	0,23	1,62	8,38	120		0,24	0,13	0,07	7
E1/1E2/1E3	0,28	0,23	1,63	8,53	143		0,24	0,13	0,07	7
<i>Ziegelei Ton</i>										
E0	0,21	0,17	0,98	4,21	85	64	0,07	0,10	0,03	2
E1/1	0,21	0,19	1,17	4,71	111	64	0,12	0,11	0,04	6
E1/1E2/1	0,21	0,19	1,18	4,68	111	64	0,13	0,10	0,04	6
E1/1E2/1E3	0,20	0,18	1,14	4,40	124		0,13	0,10	0,04	6
Julia Creek Ölschiefer										
<i>vorextrahiert</i>										
E0	0,20	0,15	1,18	3,76	59	1055	0,09	0,42	0,05	18
E1/1	0,20	0,15	1,27	4,53	191	3040	0,15	0,98	0,06	261
E1/1E2/1	0,17	0,14	1,04	4,27	155	2586	0,11	0,28	0,04	206
E1/1E2/1E3/2	0,10	0,08	0,63	2,86	223	64	0,08	0,04	0,03	149
E1/2	0,17	0,14	1,07	4,39	176	2720	0,11	0,14	0,04	233
E1/2E2/1	0,17	0,15	1,09	4,53	75	3070	0,12	0,09	0,04	248
E1/2E2/1E3/2	0,15	0,13	1,15	5,92	323	38	0,19	0,05	0,06	332
E1/3	0,16	0,14	1,02	4,19	107	2697	0,11	0,10	0,04	222
E1/3E2/1	0,16	0,13	0,99	4,15	67	2820	0,11	0,07	0,04	222
E1/3E2/1E3/2	0,15	0,13	1,16	5,89	308	41	0,19	0,05	0,06	337
E1/4	0,16	0,14	1,00	4,13	84	2654	0,11	0,09	0,04	217
E1/4E2/1	0,17	0,14	1,05	4,39	70	2976	0,12	0,08	0,04	241
E1/4E2/1E3/2	0,14	0,11	1,08	5,46	315	35	0,19	0,04	0,06	326
E1/4E2/2	0,17	0,14	1,05	4,43	66	3028	0,12	0,07	0,04	244
E1/4E2/2E3/2	0,13	0,11	1,06	5,46	303	30	0,19	0,04	0,06	323
<i>Julia Creek Ölschiefer roh</i>										
E0	0,20	0,16	1,26	3,83	58	1208	0,10	0,47	0,05	23
E1/4	0,15	0,17	0,98	4,30	76	3510	0,10	0,08	0,03	349
E1/4E2/1	0,15	0,17	1,01	4,60	67	3736	0,10	0,07	0,04	389
S4-Proben										
Galvanik roh	0,23	0,45	1,49	6,04	224	197	0,17	0,62	0,05	8
Galvanik grob neu	0,21	0,36	1,26	4,87	149	124	0,12	0,41	0,04	5
Galvanik grob alt	0,22	0,48	1,44	5,91	214	163	0,17	0,68	0,05	8
Julia Creek v	0,27	0,20	1,68	6,30	232	3536	0,19	2,78	0,08	285
Ziegelei roh	0,24	0,20	1,38	6,35	116	62	0,19	0,12	0,05	6
Natronlaugextraktionen										
Galvanik roh, 2x	0,34	0,70	1,88	6,95	230	127	0,25	1,27	0,10	9
Galvanik grob, 2x	0,34	0,76	1,87	7,08	229	122	0,25	1,31	0,10	9
Galvanik Ton, 2x	0,29	0,23	1,30	5,17	172	113	0,14	0,20	0,04	6
Julia Creek v, 1x	0,30	0,21	1,70	6,41	229	3402	0,19	2,73	0,08	284
Ziegelei roh, 1x	0,25	0,20	1,36	6,46	112	61	0,18	0,12	0,05	6

Alle Messwerte, bis auf die grau hinterlegten, sind Mittelwerte von mindestens zwei Proben. Die grau unterlegten Werte wurden mit nur jeweils einer Probe bestimmt (s. Kapitel 6.1.2.1)

A.3 Auf die eingesetzte Trockenmasse bezogene RFA-Werte und Ergebnisunsicherheiten. 8

	Ergebnisunsicherheiten														
	Cr [µg/g]	Mn [µg/g]	Fe [%]	Co [µg/g]	Ni [µg/g]	Cu [µg/g]	Zn [µg/g]	As [µg/g]	Rb [µg/g]	Sr [µg/g]	Y [µg/g]	Zr [µg/g]	Mo [µg/g]	Ba [µg/g]	Pb [µg/g]
Ziegelei															
<i>Ziegelei roh</i>															
E0	5	35	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	18	0,3	31	2
E1/1	10	66	0,15	2	5	3	9	4	8	11	3	44	0,3	53	3
E1/1E2/1	11	46	0,15	2	5	3	8	4	8	11	2	43	0,3	53	3
E1/1E2/1E3	10	44	0,15	2	5	3	8	4	8	11	2	47	0,3	53	3
<i>Ziegelei grob</i>															
E0	5	34	0,08	2	3	2	5	3	2	6	1	16	0,3	30	2
E1/1	12	72	0,17	2	6	3	9	4	9	13	3	64	0,3	65	4
E1/1E2/1	12	54	0,17	2	6	3	10	4	10	14	3	69	0,4	67	4
E1/1E2/1E3	13	53	0,17	2	6	3	9	4	10	14	3	73	0,3	68	4
<i>Ziegelei Ton</i>															
E0	5	35	0,09	2	3	2	6	3	3	6	3	12	0,3	31	2
E1/1	8	75	0,18	2	5	4	9	4	7	8	4	15	0,3	41	4
E1/1E2/1	8	51	0,18	2	5	4	9	4	7	8	3	15	0,3	40	3
E1/1E2/1E3	8	45	0,18	2	5	4	9	4	7	7	1	15	0,3	39	3
Julia Creek Ölschiefer															
<i>vorextrahiert</i>															
E0		29	0,13	2	5	12	6	6	3	9	2	17	10	28	3
E1/1		50	0,23	3	30	28	93	15	6	27	6	22	30	51	3
E1/1E2/1		37	0,18	2	22	17	67	8	5	12	4	16	21	43	2
E1/1E2/1E3/2		16	0,16	1	2	4	7	6	4	5	1	11	9	30	2
E1/2		35	0,18	2	22	18	66	7	5	10	5	17	24	45	3
E1/2E2/1		34	0,19	2	14	17	54	5	5	9	4	18	22	45	2
E1/2E2/1E3/2		22	0,18	1	2	9	8	5	9	9	2	24	5	59	2
E1/3		32	0,18	2	19	17	57	6	5	8	4	16	23	42	3
E1/3E2/1		31	0,18	2	13	15	48	5	5	8	3	16	20	41	2
E1/3E2/1E3/2		23	0,18	1	2	8	8	6	9	9	2	24	5	62	2
E1/4		32	0,18	2	17	17	54	6	5	8	4	16	22	42	2
E1/4E2/1		33	0,19	2	13	16	50	5	5	8	3	17	22	44	2
E1/4E2/1E3/2		20	0,18	1	2	8	7	6	8	9	2	23	6	57	2
E1/4E2/2		33	0,19	2	11	15	41	5	5	8	3	18	20	44	2
E1/4E2/2E3/2		19	0,17	1	2	8	7	6	8	9	2	24	4	58	2
<i>Julia Creek Ölschiefer roh</i>															
E0		28	0,13	2	5	11	6	7	3	10	2	17	10,0	28	3
E1/4		29	0,18	2	26	19	55	9	4	7	3	16	33	44	2
E1/4E2/1		30	0,18	2	18	18	43	9	5	7	3	17	34	47	2
S4-Proben															
Galvanik roh	13	159	0,16	3	147	14	46	11	12	12	2	24	0,4	71	56
Galvanik grob neu	8	90	0,08	2	82	8	24	6	7	9	2	18	0,3	50	25
Galvanik grob alt	11	149	0,16	3	141	13	44	10	12	12	3	25	0,3	71	52
Julia Creek v		91	0,26	4	38	35	131	21	7	60	7	29	36	67	6
Ziegelei roh	11	71	0,16	2	5	3	9	3	8	11	3	43	0,4	57	4
Natronlaugextraktionen															
Galvanik roh, 2x	11	218	0,24	5	183	24	66	21	18	20	4	37	0,9	91	93
Galvanik grob, 2x	18	190	0,23	4	171	23	58	17	17	20	4	38	0,9	88	73
Galvanik Ton, 2x	10	157	0,16	4	162	11	59	15	13	10	2	19	0,4	68	88
Julia Creek v, 1x		91	0,27	5	37	34	129	21	7	61	7	30	30	66	7
Ziegelei roh, 1x	12	71	0,16	2	5	3	9	3	8	11	3	47	0,3	56	4

Alle Messwerte, bis auf die grau hinterlegten, sind Mittelwerte von mindestens zwei Proben. Die grau unterlegten Werte wurden mit nur jeweils einer Probe bestimmt (s. Kapitel 6.1.2.1)

A.4. XRD-Integrale: Peakflächen pro g eingesetzte Trockenmasse Feststoff.

Galvanikböden										Ziegelei					JC Ölschiefer				
GalvR	Quarz	Feldspäte	Muskovit	Dolomit	GalvG alt	Quarz	Feldspäte	Muskovit	Dolomit	ZR	Quarz	Feldspäte	Muskovit	Calcit	JCv	Quarz	Feldspäte	Pyrit	Calcit
E0	881	73	21	617	E0	462	26	6	196	E0	1911	244	9	-	E0	376	37	20	780
E1/1	768	43	9	185	E1/1	465	19	4	97	E1/1	2308	206	7	-	E1/1	531	58	23	379
E1/1	706	45	4	156	E1/1E2/1	445	26	6	93	E1/1	2265	246	8	-	E1/1	571	59	23	384
E1/1E2/1	887	45	9	103	E1/1E2/1E3	655	25	9	-	E1/1E2/1	2210	233	12	-	E1/1E2/1	504	46	24	117
E1/1E2/1	1007	42	10	108	E1/2	474	37	5	13	E1/1E2/1	2162	278	11	-	E1/1E2/1	562	50	20	119
E1/1E2/1E3	970	50	10	-	E1/2E2/1	545	34	8	-	E1/1E2/1E3	1885	186	8	-	E1/1E2/1E3/2	465	41	-	-
E1/1E2/1E3	871	48	13	-	E1/2E2/1E3	595	25	14	-	E1/1E2/1E3	2149	181	7	-	E1/1E2/1E3/2	391	35	-	-
E1/2	813	44	5	25	E1/3	457	24	5	-						E1/2	744	72	27	4
E1/2	870	35	6	16	E1/3E2/1	589	47	11	-	ZG					E1/2	711	74	27	8
E1/2E2/1	879	49	8	-	E1/3E2/1E3	497	32	16	-	E0	2181	294	10	-	E1/2E2/1	684	66	27	-
E1/2E2/1	914	44	7	-	E1/4	798	43	5	-	E1/1	2481	244	6	-	E1/2E2/1	703	71	26	-
E1/2E2/1E3	1068	73	17	-	E1/4E2/1	825	51	5	-	E1/1	2588	235	6	-	E1/2E2/1E3/2	423	46	-	-
E1/2E2/1E3	927	92	8	-	E1/4E2/1E3	926	117	12	-	E1/1E2/1	2612	241	3	-	E1/2E2/1E3/2	741	78	-	-
E1/3	974	40	7	-	E1/4	818	36	5	-	E1/1E2/1	2828	315	5	-	E1/3				
E1/3	919	77	12	-	E1/4E2/2	821	42	7	-	E1/1E2/1E3	2395	224	4	-	E1/3	700	72	29	5
E1/3E2/1	928	58	10	-	E1/4E2/2E3	1010	40	3	-	E1/1E2/1E3	2241	273	10	-	E1/3E2/1	626	63	26	-
E1/3E2/1	919	60	8	-	E1/4	890	43	5	-						E1/3E2/1	665	63	28	-
E1/3E2/1E3	858	41	9	-	E1/4E2/3	847	48	4	-	NaOH-Rückstand					E1/3E2/1E3/2	636	67	-	-
E1/3E2/1E3	979	70	12	-	E1/4E2/3E3	801	45	8	-	ZR	2026		-	-	E1/3E2/1E3/2	579	62	-	-
E1/4	826	40	8	-											E1/4	707	76	30	1
E1/4	768	46	6	-	GalvT-Pulverpr.	Quarz	Feldspäte	Muskovit	Dolomit						E1/4	723	75	25	2
E1/4E2/1	860	50	6	-	E0	189	15		39						E1/4E2/1	683	73	27	2
E1/4E2/2	878	56	8	-											E1/4E2/1	640	65	28	1
E1/4E2/2	873	51	7	-	NaOH-Rückstand	Quarz	Feldspäte	Muskovit	Dolomit						E1/4E2/1E3/2	467	51	2	-
E1/4E2/3	1019	55	6	-	GalvR 1x	1623	143	11	746						E1/4E2/1E3/2	518	53	-	-
E1/4E2/3	1034	70	9	-	GalvR 2x	1591	85	9	972						E1/4E2/2	659	73	25	2
E1/4E2/4	819	41	-	-	GalvG 1x	1334	67	8	623						E1/4E2/2	711	79	27	2
E1/4E2/4	863	57	6	-	GalvG 2x	1972	86	16							E1/4E2/2E3/2	496	54	-	-
E1/4E2/1E3	947	45	9	-	GalvT 1x	529	45	-	92						E1/4E2/2E3/2	412	44	-	-
E1/4E2/2E3	886	51	13	-	GalvT 2x	520	44	-	88										
E1/4E2/3E3	869	40	10	-											JC				
E1/4E2/4E3	829	44	6	-											E0	476	15	16	968
E1/4E2/4E3	1120	88	13	-											E0	472	23	22	945
															E1/4	813	46	20	-
GalvG neu	Quarz	Feldspäte	Muskovit	Dolomit											E1/4	806	40	22	-
E0	1396	88	10	932											E1/4E2/1	861	42	42	-
E0	1377	72	8	645											E1/4E2/1	818	42	42	-
E1/4	1555	133	16	-															
E1/4	1406	120	9	-											NaOH-Rückstand			-	-
E1/4E2/2	1709	115	9	-											JCv A	456	40	16	991
E1/4E2/2E3/1	1698	92	9	-											JCv B	393	38	15	755
E1/4E2/2E3/1	1473	82	7	-															

Peakfläche in cps x (° 2 Theta)

A.5. AAS-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 1

Probe	AAS-Eisen-Messwerte										Ergebnisunsicherheiten									
	Extraktionsschritte										Extraktionsschritte									
	E1/1 µg/g	E1/2 µg/g	E1/3 µg/g	E1/4 µg/g	E2/1 µg/g	E2/2 µg/g	E2/3 µg/g	E2/4 µg/g	E3/1 µg/g	E3/2 µg/g	E1/1 µg/g	E1/2 µg/g	E1/3 µg/g	E1/4 µg/g	E2/1 µg/g	E2/2 µg/g	E2/3 µg/g	E2/4 µg/g	E3/1 µg/g	E3/2 µg/g
Galvanik roh																				
E1/1	0,1810										0,0029									
	0,1080										0,0038									
E1/1	0,1480										0,0052									
	0,1550										0,0014									
E1/1E2/1	0,0930				3,7650						0,0659				0,0038					
	0,0930				3,2370						0,0659				0,0003					
E1/1E2/1	0,0930				3,3980						0,0659				0,0054					
	0,0930				3,0750						0,0659				0,0034					
E1/1E2/1E3	0,0930				3,3688				15,9600		0,0659				0,2160				0,0638	
	0,0930				3,3688				14,3300		0,0659				0,2160				0,0430	
E1/1E2/1E3	0,0930				3,3688				15,9500		0,0659				0,2160				0,0319	
	0,0930				3,3688				14,5300		0,0659				0,2160				0,0291	
E1/2	0,1160	0,1094									0,0030	0,0341								
	0,1630										0,0044	0,0063								
E1/2	0,1810	0,1440									0,0027	0,0036								
	0,1650	0,1910									0,0050	0,0046								
E1/2E2/1	0,0930	0,1094			27,7100						0,0659	0,0341			0,0554					
	0,0930	0,1094			20,4800						0,0659	0,0341			0,1024					
E1/2E2/1	0,0930	0,1094			30,4200						0,0659	0,0341			0,0304					
	0,0930	0,1094			20,8300						0,0659	0,0341			0,0208					
E1/2E2/1E3	0,0930	0,0990			24,8600				12,9300		0,0659	0,0001			4,2573				0,0129	
	0,0930	0,1094			24,8600				11,0600		0,0659	0,0341			4,2573				0,0332	
E1/2E2/1E3	0,0930	0,1094			24,8600				14,5900		0,0659	0,0341			4,2573				0,1459	
	0,0930	0,1094			24,8600				12,7900		0,0659	0,0341			4,2573				0,0256	
E1/3	0,1710	0,1050	0,1980								0,0050	0,0047	0,0067							
	0,1710	0,1160	0,1870								0,0026	0,0041	0,0069							
E1/3	0,1470	0,1190	0,2090								0,0047	0,0065	0,0046							
	0,1430	0,1460	0,1690								0,0050	0,0031	0,0041							
E1/3E2/1	0,0930	0,1094	0,1471		46,6100						0,0659	0,0341	0,0383		0,1398					
	0,0930	0,1094	0,1471		50,7200						0,0659	0,0341	0,0383		0,2029					
E1/3E2/1	0,0930	0,1094	0,1471		49,0100						0,0659	0,0341	0,0383		0,0490					
	0,0930	0,1094	0,1471		47,2100						0,0659	0,0341	0,0383		0,2361					
E1/3E2/1E3	0,0930	0,1094	0,1471		48,3875				18,1100		0,0659	0,0341	0,0383		1,6344				0,0543	
	0,0930	0,1094	0,1471		48,8319				13,4900		0,0659	0,0341	0,0383		1,5637				0,0270	
E1/3E2/1E3	0,0930	0,1094	0,1471		48,3598				18,3200		0,0659	0,0341	0,0383		1,4457				0,0733	
	0,0930	0,1094	0,1471		48,1973				18,7400		0,0659	0,0341	0,0383		1,7136				0,0515	
E1/4	0,0710	0,0810	0,1350	0,1830							0,0053	0,0020	0,0024	0,0000						
	0,0870	0,0730	0,1280	0,1580							0,0022	0,0015	0,0012	0,0017						
E1/4	0,0850	0,0810	0,1471	0,1873							0,0045	0,0028	0,0383	0,0172						
	0,0770	0,0730	0,0920	0,1920							0,0034	0,0009	0,0018	0,0019						
E1/4E2/1	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125						0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609					
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125						0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609					
E1/4E2/1	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125						0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609					
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125						0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609					
E1/4E2/2	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225					0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078				
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225					0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078				
E1/4E2/2	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225					0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078				
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225					0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078				
E1/4E2/3	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225	13,2478				0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078	0,0426			
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225	13,2478				0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078	0,0426			
E1/4E2/3	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225	13,2478				0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078	0,0426			
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225	13,2478				0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078	0,0426			
E1/4E2/1E3	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125				12,4225		0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609				0,6198	
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125				12,4225		0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609				0,6198	
E1/4E2/1E3	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125				11,8400		0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609				0,0355	
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125				13,0050		0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609				0,0390	
E1/4E2/2E3	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225			25,7100		0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078			0,1286	
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225			11,3250		0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078			0,0340	
E1/4E2/2E3	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225			18,1400		0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078			0,0544	
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225			21,7750		0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078			0,0436	
E1/4E2/3E3	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225	13,2478		22,2200		0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078	0,0426		0,0667	
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225	13,2478		25,8900		0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078	0,0426		0,0259	
E1/4E2/3E3	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225	13,2478		20,9450		0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078	0,0426		0,0419	
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225	13,2478		21,2800		0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078	0,0426		0,0213	

Die Werte für Proben, die nicht gemessen wurden, sind durch die Mittelwerte entsprechender Proben ersetzt und durch eine graue Hinterlegung gekennzeichnet (s. Kapitel 6.3.2).

A.5. AAS-Messwerte und Ergebnisunsicherheiten. 2

	AAS-Eisen-Messwerte										Ergebnisunsicherheiten									
	Extraktionsschritte										Extraktionsschritte									
	E1/1 µg/g	E1/2 µg/g	E1/3 µg/g	E1/4 µg/g	E2/1 µg/g	E2/2 µg/g	E2/3 µg/g	E2/4 µg/g	E3/1 µg/g	E3/2 µg/g	E1/1 µg/g	E1/2 µg/g	E1/3 µg/g	E1/4 µg/g	E2/1 µg/g	E2/2 µg/g	E2/3 µg/g	E2/4 µg/g	E3/1 µg/g	E3/2 µg/g
Galvanik roh (Forts.)																				
E1/4E2/4	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	18,9800	13,2478	7,6633			0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	0,0759	0,0426	0,6268		
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	30,8200	15,9225	13,2478	7,6633			0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	0,0616	3,0078	0,0426	0,6268		
E1/4E2/4	0,0930	0,1094	0,1290	0,1760	27,9100	13,6100	10,4200	7,9000			0,0659	0,0341	0,0009	0,0028	0,0837	0,0953	0,0625	0,0316		
	0,0850	0,0730	0,0960	0,2090	32,5000	12,4200	13,8400	7,6633			0,0029	0,0012	0,0043	0,0059	0,1625	0,0994	0,0415	0,6268		
E1/4E2/4E3	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225	13,2478	6,7800	23,0350		0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078	0,0426	0,0407	0,0230	
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225	13,2478	7,6633	21,6150		0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078	0,0426	0,6268	0,1297	
E1/4E2/4E3	0,0930	0,0730	0,1280	0,2060	36,4200	18,6800	11,9300	8,3100	23,4050		0,0283	0,0023	0,0012	0,0006	0,1457	0,1308	0,0239	0,0416	0,0000	
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225	13,2478	7,6633	21,2900		0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078	0,0426	0,6268	0,0426	
E1/4E2/4E3/2	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225	13,2478	7,6633	22,2850	2,535	0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078	0,0426	0,6268	0,0446	0,00507
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225	13,2478	7,6633	16,2400	2,795	0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078	0,0426	0,6268	0,0650	0,02795
E1/4E2/4E3/2	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225	13,2478	7,6633	20,0150	2,675	0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078	0,0426	0,6268	0,0600	0,0107
	0,0930	0,1094	0,1471	0,1873	31,9125	15,9225	13,2478	7,6633	18,6500	2,785	0,0659	0,0341	0,0383	0,0172	2,6609	3,0078	0,0426	0,6268	0,0373	0,02228
Galvanik grob alt																				
E1/1	0,3008										0,0624									
	0,2370										0,0073									
E1/1E2/1	0,3008				3,4460						0,0624				0,0276					
	0,3008				2,8450						0,0624				0,0085					
E1/1E2/1E3	0,3008				3,1455				7,5910		0,0624				0,3186				0,0076	
	0,3008				3,1455				10,5400		0,0624				0,3186				0,0632	
E1/2	0,2500	0,7369									0,0048	0,1233								
	0,1910	0,7690									0,0023	0,0592								
E1/2E2/1	0,3008	0,7369			31,3500						0,0624	0,1233			0,0627					
	0,3008	0,7369			34,8400						0,0624	0,1233			0,0348					
E1/2E2/1E3	0,3008	0,7369			33,0950				4,4290		0,0624	0,1233			1,7938				0,0133	
	0,3008	0,7369			33,0950				3,2190		0,0624	0,1233			1,7938				0,0097	
E1/3	0,3060	0,7369	0,5150								0,0254	0,1233	0,0036							
	0,3008	0,7369	0,5940								0,0624	0,1233	0,0030							
E1/3E2/1	0,3008	0,7369	0,5031		59,9700						0,0624	0,1233	0,0796		0,1799					
	0,3008	0,7369	0,5031		56,5400						0,0624	0,1233	0,0796		0,0565					
E1/3E2/1E3	0,3008	0,7369	0,5031		58,2550				5,4160		0,0624	0,1233	0,0796		1,8332					
	0,3008	0,7369	0,5031		58,2550				6,2240		0,0624	0,1233	0,0796		1,8332				0,0062	
E1/4	0,3430	0,6120	0,4790	0,3560							0,0021	0,0067	0,0019	0,0082						
	0,2900	0,6220	0,4440	0,3980							0,0090	0,0037	0,0004	0,0016						
E1/4E2/1	0,3008	0,7369	0,5031	0,4357	59,7213						0,0624	0,1233	0,0796	0,0723	0,0605					
	0,3008	0,7369	0,5031	0,4357	57,8913						0,0624	0,1233	0,0796	0,0723	0,0587					
E1/4E2/1E3	0,3008	0,7369	0,5031	0,4357	58,8063				3,5060		0,0624	0,1233	0,0796	0,0723	0,9746				0,0035	
	0,3008	0,7369	0,5031	0,4357	58,8063				3,4770		0,0624	0,1233	0,0796	0,0723	0,9746				0,0035	
E1/4	0,3560	0,9640	0,4030	0,3240								0,0058	0,0105	0,0029						
	0,3770	0,6600	0,3490	0,4790								0,0092	0,0021	0,0053						
E1/4E2/2	0,3008	0,7369	0,5031	0,4357	53,6413	24,2850					0,0624	0,1233	0,0796	0,0723	0,3764	0,0979				
	0,3008	0,7369	0,5031	0,4357	57,4013	24,3550					0,0624	0,1233	0,0796	0,0723	0,2879	0,0738				
E1/4E2/2E3	0,3008	0,7369	0,5031	0,4357	55,5213	24,3200			15,2200		0,0624	0,1233	0,0796	0,0723	2,2121	0,1208			0,0457	
	0,3008	0,7369	0,5031	0,4357	55,5213	24,3200			12,7400		0,0624	0,1233	0,0796	0,0723	2,2121	0,1208			0,1911	
E1/4	0,3700	0,6720	0,6040	0,5520							0,0044	0,0047	0,0030	0,0149						
	0,3570	0,8590	0,5050	0,5050							0,0039	0,0112	0,0086	0,0086						
E1/4E2/3	0,3008	0,7369	0,5031	0,4357	53,7513	23,4150	9,2530				0,0624	0,1233	0,0796	0,0723	0,0546	0,0241	0,0335			
	0,3008	0,7369	0,5031	0,4357	53,7513	24,0350	9,9380				0,0624	0,1233	0,0796	0,0723	0,0546	0,0728	0,0175			
E1/4E2/3E3	0,3008	0,7369	0,5031	0,4357	53,7513	23,7250	9,9555		16,0900		0,0624	0,1233	0,0796	0,0723	0,0546	0,3585	0,3680		0,0805	
	0,3008	0,7369	0,5031	0,4357	53,7513	23,7250	9,9555		16,0800		0,0624	0,1233	0,0796	0,0723	0,0546	0,3585	0,3680		0,0643	
Galvanik Ton																				
E1/3	3,7410	3,0710	3,3950								0,0112	0,0031	0,0068							
	3,8240	2,4920	3,3450								0,0115	0,0100	0,0167							
E1/3E2/1	3,7825	2,7815	3,3700		158,4737						0,0528	0,2960	0,0368		0,3184					
	3,7825	2,7815	3,3700		150,6861						0,0528	0,2960	0,0368		0,6060					
E1/3E2/1E3	3,7825	2,7815	3,3700		154,5799				5,2000		0,0528	0,2960	0,0368		4,3560				0,0468	
	3,7825	2,7815	3,3700		154,5799				11,7500		0,0528	0,2960	0,0368		4,3560				0,0353	

Die Werte für Proben, die nicht gemessen wurden, sind durch die Mittelwerte entsprechender Proben ersetzt und durch eine graue Hinterlegung gekennzeichnet (s. Kapitel 6.3.2).

A.6 ICP-AES-Messwerte sowie Ergebnisunsicherheiten. 1

m (Lsg)		ICP-AES-Messwerte									Ergebnisunsicherheiten								
		V µg/g	Cr µg/g	Mn µg/g	Fe µg/g	Ni µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	Mo µg/g	Pb µg/g	V µg/g	Cr µg/g	Mn µg/g	Fe µg/g	Ni µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	Mo µg/g	Pb µg/g
Galvanik grob neu																			
E1/1																			
E1/4	199,78	0,6363	0,0307	10,6700	0,2107	5,4126	0,0516	1,1733	0,0283	0,1996	0,0238	0,0116	0,2786	0,0206	0,1570	0,0046	0,0332	0,0204	0,0090
E1/4	199,78	0,8021	0,0166	13,3240	0,2988	6,9986	0,0628	1,5301	<	0,2644	0,1320	0,0106	1,9533	0,0801	1,2370	0,0118	0,2688	0,0243	0,0558
E1/4E2/2	199,78	0,8893	0,0115	14,5700	0,3151	7,8626	0,0688	1,7143	<	0,2983	0,0043	0,0035	0,2246	0,0016	0,0971	0,0015	0,0061	0,0163	0,0073
E1/4E2/2	199,78	0,9113	0,0092	14,8600	0,3699	7,9826	0,0715	1,7613	<	0,3092	0,0236	0,0018	0,3831	0,0118	0,2269	0,0037	0,0554	0,0112	0,0167
E1/4E2/2E3/1	199,78	0,6693	0,0151	11,6300	0,2074	5,7926	0,0508	1,2743	<	0,2130	0,0070	0,0052	0,1233	0,0008	0,0503	0,0015	0,0098	0,0188	0,0064
E1/4E2/2E3/1	199,78	0,9043	0,0167	14,8900	0,3910	7,9426	0,0711	1,7273	<	0,3019	0,0039	0,0027	0,0607	0,0065	0,0699	0,0017	0,0141	0,0129	0,0070
E1/2																			
E1/4	199,78	0,7918	0,0049	2,8050	0,8780	3,8489	0,0723	0,8812	<	0,3487	0,0394	0,0026	0,1499	0,0671	0,2548	0,0051	0,0506	0,0196	0,0205
E1/4	199,78	0,4485	<	1,5610	0,4238	2,1489	0,0383	0,4969	<	0,1917	0,0111	0,0017	0,0090	0,0043	0,0448	0,0011	0,0094	0,0105	0,0099
E1/4E2/2	199,78	0,5278	<	1,9770	0,5370	2,4569	0,0476	0,5782	<	0,2183	0,0037	0,0010	0,0110	0,0058	0,0174	0,0011	0,0055	0,0129	0,0121
E1/4E2/2	199,78	0,4742	<	1,7480	0,4530	2,2749	0,0411	0,5212	<	0,2076	0,0152	0,0026	0,0597	0,0182	0,0665	0,0019	0,0142	0,0144	0,0093
E1/4E2/2E3/1	199,78	0,7518	<	2,6540	0,7880	3,6269	0,0683	0,8312	0,0145	0,3309	0,0060	0,0015	0,0159	0,0106	0,0211	0,0020	0,0024	0,0085	0,0093
E1/4E2/2E3/1	199,78	0,8798	<	3,2590	0,8960	4,2369	0,0795	0,9742	<	0,3791	0,0318	0,0022	0,1309	0,0237	0,1553	0,0032	0,0333	0,0109	0,0185
E1/3																			
E1/4	199,78	0,1349	0,0162	0,6690	0,4117	1,5329	0,0635	0,4066	0,0173	0,0900	0,0041	0,0079	0,0167	0,0156	0,0244	0,0030	0,0066	0,0167	0,0140
E1/4	199,78	0,1448	0,0276	0,7570	0,4961	1,8569	0,0854	0,4782	0,0332	0,1089	0,0070	0,0156	0,0268	0,0194	0,0140	0,0059	0,0068	0,0157	0,0161
E1/4E2/2	199,78	0,1241	<	0,6340	0,4221	1,5629	0,0642	0,3974	<	0,0893	0,0019	0,0020	0,0117	0,0110	0,0490	0,0022	0,0071	0,0084	0,0110
E1/4E2/2	199,78	0,1438	0,0157	0,7500	0,4922	1,7349	0,0771	0,4487	0,0277	0,0942	0,0025	0,0093	0,0121	0,0096	0,0213	0,0036	0,0029	0,0192	0,0101
E1/4E2/2E3/1	199,78	0,1500	<	0,7850	0,6290	1,8719	0,0779	0,4748	<	0,1127	0,0005	0,0012	0,0185	0,0238	0,0312	0,0020	0,0048	0,0131	0,0175
E1/4E2/2E3/1	199,78	0,1021	<	0,5070	0,3172	1,2459	0,0523	0,3328	<	0,0683	0,0025	0,0011	0,0106	0,0044	0,0263	0,0015	0,0053	0,0138	0,0140
E1/4																			
E1/4	199,78	0,0526	0,0070	0,4125	0,5600	1,3439	0,1051	0,3879	0,0147	0,0887	0,0027	0,0029	0,0193	0,0173	0,0356	0,0057	0,0040	0,0150	0,0161
E1/4	199,78	0,0453	0,0175	0,3632	0,4954	1,1779	0,0934	0,3511	0,0256	0,0685	0,0031	0,0081	0,0144	0,0220	0,0170	0,0032	0,0026	0,0133	0,0076
E1/4E2/2	199,78	0,0633	<	0,5550	0,6280	1,8529	0,1332	0,5092	<	0,0926	0,0024	0,0017	0,0188	0,0136	0,0604	0,0039	0,0135	0,0135	0,0084
E1/4E2/2	199,78	0,0373	<	0,3283	0,4507	1,1029	0,0833	0,3181	<	0,0565	0,0005	0,0023	0,0019	0,0040	0,0170	0,0018	0,0011	0,0148	0,0159
E1/4E2/2E3/1	199,78	0,0303	<	0,2548	0,4505	0,8749	0,0683	0,2546	<	0,0497	0,0005	0,0015	0,0018	0,0051	0,0109	0,0014	0,0010	0,0113	0,0084
E1/4E2/2E3/1	199,78	0,0537	<	0,4833	0,5820	1,5139	0,1101	0,4177	<	0,0806	0,0013	0,0015	0,0119	0,0258	0,0070	0,0027	0,0048	0,0118	0,0169
E2/1																			
E1/4E2/2	200,57	0,2002	0,0322	0,8860	53,5000	3,9225	0,3220	1,2736	<	2,5950	0,0012	0,0021	0,0082	0,4520	0,0512	0,0106	0,0049	0,0217	0,0290
E1/4E2/2	200,57	0,1932	0,0332	0,8790	51,8500	3,9075	0,3230	1,2931	<	2,5150	0,0017	0,0046	0,0072	0,1795	0,0437	0,0111	0,0044	0,0147	0,0330
E1/4E2/2E3/1	200,57	0,1807	0,0237	0,7515	46,4000	3,4975	0,2920	1,1336	<	2,2515	0,0012	0,0051	0,0027	0,1735	0,0592	0,0071	0,0059	0,0492	0,0230
E1/4E2/2E3/1	200,57	0,1672	0,0262	0,7225	42,5500	3,2575	0,2680	1,0396	<	2,1235	0,0037	0,0041	0,0242	0,1410	0,0437	0,0056	0,0064	0,0222	0,0400
E2/2																			
E1/4E2/2	200,57	0,0961	0,0229	0,0810	20,6577	1,2032	0,1763	0,4168	<	1,2115	0,0029	0,0051	0,0085	0,0865	0,0511	0,0030	0,0053	0,0253	0,0082
E1/4E2/2	200,57	0,0901	0,0114	0,0595	19,6377	1,1697	0,1748	0,4073	<	1,2435	0,0029	0,0036	0,0080	0,1915	0,0326	0,0055	0,0053	0,0403	0,0387
E1/4E2/2E3/1	200,57	0,0961	0,0154	0,0990	21,2677	1,2782	0,1873	0,4238	<	1,3115	0,0024	0,0056	0,0080	0,0750	0,0291	0,0065	0,0043	0,0088	0,0252
E1/4E2/2E3/1	200,57	0,0941	0,0166	0,0798	20,5210	1,2170	0,1795	0,4160	<	1,2555	0,0054	0,0090	0,0217	0,7066	0,0784	0,0102	0,0107	0,0248	0,0614
E3/1																			
E1/4E2/2E3/1	258,57	0,2096	0,1296	<	12,9400	2,5140	0,4650	0,6640	<	0,6950	0,0133	0,0052	0,0041	0,3240	0,0480	0,0045	0,0104	0,0226	0,0573
E1/4E2/2E3/1	258,57	0,2096	0,1296	<	12,9400	2,5140	0,4650	0,6640	<	0,6950	0,0133	0,0052	0,0041	0,3240	0,0480	0,0045	0,0104	0,0226	0,0573

A.6 ICP-AES-Messwerte sowie Ergebnisunsicherheiten. 2

m (Lsg)		ICP-AES-Messwerte									Ergebnisunsicherheiten								
		V µg/g	Cr µg/g	Mn µg/g	Fe µg/g	Ni µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	Mo µg/g	Pb µg/g	V µg/g	Cr µg/g	Mn µg/g	Fe µg/g	Ni µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	Mo µg/g	Pb µg/g
Ziegelei																			
Ziegelei roh																			
E1																			
E1/1	199,78	0,0346	0,0417	0,8160	0,0676	<	0,0256	0,0361	0,0460	<	0,0086	0,0237	0,0397	0,0373	0,0219	0,0110	0,0105	0,0176	0,0249
E1/1	199,78	0,0204	<	0,8910	<	<	0,0084	0,0240	<	<	0,0009	0,0023	0,0140	0,0016	0,0113	0,0017	0,0011	0,0097	0,0104
E1/1E2/1	199,78	0,0369	<	1,4670	0,0263	<	0,0133	0,0510	<	<	0,0025	0,0022	0,0723	0,0039	0,0077	0,0014	0,0029	0,0081	0,0117
E1/1E2/1	199,78	0,0159	<	0,6510	<	<	0,0072	0,0139	<	<	0,0006	0,0028	0,0058	0,0025	0,0072	0,0012	0,0010	0,0152	0,0058
E1/1E2/1E3	213,13	0,0226	<	0,9820	0,0142	<	0,0096	0,0265	<	<	0,0006	0,0026	0,0113	0,0051	0,0074	0,0010	0,0013	0,0091	0,0060
E1/1E2/1E3	199,78	0,0411	<	1,4450	0,0394	0,0687	0,0148	0,0537	<	<	0,0046	0,0021	0,1082	0,0083	0,0158	0,0013	0,0073	0,0143	0,0076
E2																			
E1/1E2/1	200,57	0,1687	0,0174	7,8600	36,4927	0,0527	0,0300	0,0953	<	<	0,0084	0,0020	0,0864	0,2637	0,0213	0,0010	0,0044	0,0122	0,0093
E1/1E2/1	200,57	0,2225	0,0442	8,1500	35,3427	0,1478	0,0350	0,1193	<	<	0,0041	0,0063	0,0924	0,3492	0,0391	0,0091	0,0007	0,0293	0,0221
E1/1E2/1E3	200,57	0,2220	0,0632	7,7450	34,0427	0,0973	0,0430	0,1293	<	<	0,0031	0,0073	0,0599	0,3612	0,0621	0,0036	0,0017	0,0283	0,0271
E1/1E2/1E3	200,57	0,2125	0,0352	8,0000	34,7927	0,1213	0,0490	0,1108	<	<	0,0011	0,0038	0,0449	0,1602	0,0481	0,0046	0,0027	0,0143	0,0391
E3																			
E1/1E2/1E3	258,57	0,0941	0,0306	0,3167	2,9740	0,0516	<	0,0143	0,0217	<	0,0013	0,0017	0,0025	0,0047	0,0028	0,0009	0,0015	0,0120	0,0079
E1/1E2/1E3	258,57	0,1001	0,0343	0,3555	3,1850	0,0527	<	0,0195	0,0327	<	0,0010	0,0017	0,0008	0,0072	0,0093	0,0014	0,0008	0,0077	0,0152
Ziegelei grob																			
E1																			
E1/1	199,78	0,0223	<	0,8590	0,0305	<	0,0093	0,0193	<	<	0,0011	0,0021	0,0066	0,0031	0,0090	0,0017	0,0007	0,0098	0,0070
E1/1	199,78	0,0251	<	0,9540	0,0364	0,0405	0,0115	0,0299	<	<	0,0024	0,0026	0,0349	0,0035	0,0185	0,0021	0,0040	0,0078	0,0096
E1/1E2/1	199,78	0,0254	<	1,0220	0,0388	<	0,0111	0,0257	<	<	0,0007	0,0023	0,0063	0,0024	0,0094	0,0014	0,0012	0,0108	0,0148
E1/1E2/1	199,78	0,0281	0,0039	1,0660	0,0458	<	0,0129	0,0285	0,0173	<	0,0009	0,0021	0,0083	0,0035	0,0095	0,0021	0,0012	0,0136	0,0055
E1/1E2/1E3	199,78	0,0265	<	1,0040	0,0389	<	0,0118	0,0267	<	<	0,0022	0,0028	0,0263	0,0027	0,0155	0,0017	0,0025	0,0136	0,0067
E1/1E2/1E3	199,78	0,0269	<	1,0520	0,0408	<	0,0119	0,0276	<	<	0,0012	0,0031	0,0456	0,0036	0,0088	0,0018	0,0020	0,0102	0,0077
E2																			
E1/1E2/1	200,57	0,1199	0,0239	3,8450	19,4424	0,0753	0,0230	0,1219	<	<	0,0024	0,0042	0,0140	0,0532	0,0099	0,0126	0,0037	0,0396	0,0208
E1/1E2/1	200,57	0,1639	0,0394	5,5300	27,1424	0,0933	0,0250	0,0774	<	<	0,0044	0,0042	0,0150	0,0317	0,0189	0,0076	0,0047	0,0286	0,0523
E1/1E2/1E3	200,57	0,1264	0,0329	3,9500	19,9224	0,1003	<	0,0624	<	<	0,0019	0,0062	0,0170	0,1137	0,0259	0,0081	0,0027	0,0181	0,0538
E1/1E2/1E3	200,57	0,1524	0,0279	5,3550	26,8424	0,0933	0,0275	0,0874	<	<	0,0019	0,0022	0,0105	0,0577	0,0309	0,0046	0,0037	0,0186	0,0093
E3																			
E1/1E2/1E3	258,57	0,1264	0,0425	0,3669	5,4400	0,0766	0,0109	0,0361	<	<	0,0097	0,0047	0,0296	0,4197	0,0133	0,0016	0,0030	0,0231	0,0182
E1/1E2/1E3	258,57	0,0819	0,0257	0,2022	3,5570	0,0527	0,0030	0,0200	0,0177	<	0,0016	0,0019	0,0007	0,0094	0,0033	0,0007	0,0009	0,0141	0,0172
Ziegelei Ton																			
E1																			
E1/1	199,78	0,0602	0,0035	1,0210	0,0278	0,0390	0,0103	0,0624	<	<	0,0011	0,0013	0,0022	0,0050	0,0122	0,0021	0,0009	0,0067	0,0072
E1/1	199,78	0,0529	<	0,8270	0,0128	<	0,0088	0,0487	<	<	0,0017	0,0018	0,0034	0,0056	0,0094	0,0014	0,0008	0,0110	0,0085
E1/1E2/1	199,78	0,0566	<	0,9240	0,0203	<	0,0096	0,0556	<	<	0,0051	0,0026	0,0998	0,0128	0,0157	0,0025	0,0077	0,0117	0,0079
E1/1E2/1	199,78	0,0566	<	0,9240	0,0203	<	0,0096	0,0556	<	<	0,0051	0,0026	0,0998	0,0128	0,0157	0,0025	0,0077	0,0117	0,0079
E1/1E2/1E3	199,78	0,0566	<	0,9240	0,0203	<	0,0096	0,0556	<	<	0,0051	0,0026	0,0998	0,0128	0,0157	0,0025	0,0077	0,0117	0,0079
E1/1E2/1E3	199,78	0,0566	<	0,9240	0,0203	<	0,0096	0,0556	<	<	0,0051	0,0026	0,0998	0,0128	0,0157	0,0025	0,0077	0,0117	0,0079
E2																			
E1/1E2/1	200,57	0,3905	0,0416	31,5500	66,9584	0,1582	0,0650	0,2655	<	<	0,0052	0,0115	0,1042	0,1110	0,0221	0,0017	0,0036	0,0209	0,0422
E1/1E2/1	200,57	0,4035	0,0781	33,5500	62,9084	0,2217	0,0675	0,2345	<	<	0,0022	0,0085	0,3242	0,6910	0,0261	0,0122	0,0046	0,0124	0,0592
E1/1E2/1E3	200,57	0,3970	0,0599	32,5500	64,9334	0,1900	0,0663	0,2500	<	<	0,0102	0,0283	1,2142	2,4260	0,0559	0,0082	0,0196	0,0167	0,0507
E1/1E2/1E3	200,57	0,3970	0,0599	32,5500	64,9334	0,1900	0,0663	0,2500	<	<	0,0102	0,0283	1,2142	2,4260	0,0559	0,0082	0,0196	0,0167	0,0507
E3																			
E1/1E2/1E3	258,57	0,1929	0,0363	1,8700	0,6540	0,0721	<	0,0263	0,0297	<	0,0011	0,0014	0,0095	0,0079	0,0113	0,0011	0,0004	0,0101	0,0121
E1/1E2/1E3	258,57	0,1857	0,0373	1,8700	1,1880	0,0756	0,0302	0,0385	<	<	0,0014	0,0015	0,0095	0,0064	0,0134	0,0015	0,0004	0,0083	0,0081

Blindwerte wurden abgezogen; für nicht gemessene Werte sind die Mittelwerte entsprechender Proben angegeben; diese Werte sind durch eine graue Hinterlegung gekennzeichnet. < = unter der Nachweisgrenze, m (Lsg) = Masse der Extraktionslösung.

A.6 ICP-AES-Messwerte sowie Ergebnisunsicherheiten. 3

m (Lsg)		ICP-AES-Messwerte								Ergebnisunsicherheiten									
		V µg/g	Cr µg/g	Mn µg/g	Fe µg/g	Ni µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	Mo µg/g	Pb µg/g	V µg/g	Cr µg/g	Mn µg/g	Fe µg/g	Ni µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	Mo µg/g	Pb µg/g
Julia Creek Ölschiefer																			
vorextrahiert																			
E1/1																			
E1/1	199,78	0,2408	<	2,7350	<	0,3144	<	2,3170	0,4159	<	0,0058	0,0056	0,0141	0,0076	0,0216	0,0082	0,0180	0,0174	0,0115
E1/1	199,78	0,1825	<	2,8230	<	0,2846	<	2,1160	0,4592	<	0,0038	0,0054	0,0194	0,0104	0,0177	0,0073	0,0074	0,0215	0,0188
E1/1E2/1	203,77	0,2351	<	3,1080	<	0,3326	<	2,4490	0,4426	<	0,0041	0,0066	0,0240	0,0130	0,0209	0,0075	0,0063	0,0192	0,0098
E1/1E2/1	199,78	0,2564	<	3,0970	<	0,3682	<	2,5620	0,4956	<	0,0050	0,0072	0,0070	0,0124	0,0198	0,0084	0,0044	0,0260	0,0116
E1/1E2/1E3/2	201,78	0,2383	<	2,9600	<	0,3317	<	2,4420	0,4534	<	0,0053	0,0053	0,0153	0,0070	0,0243	0,0081	0,0147	0,0257	0,0126
E1/1E2/1E3/2	203,77	0,2823	0,0047	3,2050	0,1387	0,3501	0,0107	2,5990	0,4786	<	0,0046	0,0052	0,0184	0,0603	0,0215	0,0084	0,0159	0,0228	0,0107
E1/2	199,78	0,2922	<	3,0890	<	0,3511	<	2,5770	0,4411	<	0,0042	0,0056	0,0102	0,0091	0,0207	0,0077	0,0094	0,0259	0,0130
E1/2	199,78	0,3126	<	3,3650	<	0,3709	<	2,7810	0,4754	<	0,0050	0,0054	0,0466	0,0114	0,0200	0,0078	0,0094	0,0269	0,0101
E1/2E2/1	199,78	0,2709	<	3,0390	<	0,3238	<	2,3770	0,4264	<	0,0068	0,0052	0,0114	0,0069	0,0229	0,0089	0,0092	0,0234	0,0130
E1/2E2/1	199,78	0,2875	0,0041	3,1720	0,0208	0,3257	0,0098	2,4670	0,4594	<	0,0058	0,0054	0,0292	0,0228	0,0169	0,0078	0,0212	0,0258	0,0101
E1/2E2/1E3/2	199,78	0,2839	<	3,1360	<	0,3491	<	2,5650	0,4337	<	0,0071	0,0047	0,0273	0,0082	0,0166	0,0076	0,0148	0,0176	0,0110
E1/2E2/1E3/2	199,78	0,2785	<	3,1470	<	0,3182	<	2,4060	0,4347	<	0,0048	0,0058	0,0413	0,0095	0,0219	0,0085	0,0047	0,0215	0,0111
E1/3	203,77	0,2626	<	3,0970	<	0,3611	<	2,6190	0,4691	<	0,0062	0,0050	0,0146	0,0103	0,0265	0,0078	0,0111	0,0171	0,0091
E1/3	203,77	0,2420	<	3,2610	<	0,3650	<	2,6380	0,4992	<	0,0048	0,0052	0,0171	0,0062	0,0195	0,0084	0,0083	0,0259	0,0119
E1/3E2/1	203,77	0,2443	<	3,0930	<	0,3413	<	2,5480	0,4603	<	0,0053	0,0056	0,0130	0,0048	0,0225	0,0084	0,0036	0,0292	0,0217
E1/3E2/1	203,77	0,2505	0,0039	3,1470	0,0514	0,3332	0,0080	2,4420	0,4830	<	0,0055	0,0063	0,0204	0,0197	0,0234	0,0078	0,0126	0,0228	0,0079
E1/3E2/1E3/2	203,77	0,1964	<	2,5220	<	0,2742	<	2,0440	0,3715	<	0,0046	0,0062	0,0233	0,0076	0,0189	0,0077	0,0101	0,0318	0,0130
E1/3E2/1E3/2	203,77	0,2313	<	3,0210	<	0,3207	<	2,4310	0,4407	<	0,0073	0,0056	0,0266	0,0065	0,0220	0,0077	0,0153	0,0251	0,0108
E1/4	199,78	0,2460	<	3,0620	<	0,3238	<	2,4770	0,4902	<	0,0045	0,0052	0,0421	0,0101	0,0237	0,0079	0,0082	0,0302	0,0073
E1/4	199,78	0,1669	<	2,3760	<	0,2500	<	1,8250	0,3893	<	0,0055	0,0070	0,0095	0,0061	0,0176	0,0081	0,0129	0,0236	0,0068
E1/4E2/1	199,78	0,2329	<	2,8730	<	0,3292	<	2,4600	0,4398	<	0,0065	0,0051	0,0126	0,0061	0,0247	0,0083	0,0348	0,0209	0,0071
E1/4E2/1	199,78	0,1708	<	2,2910	<	0,2667	<	1,9420	0,3507	<	0,0053	0,0056	0,0137	0,0057	0,0247	0,0082	0,0069	0,0272	0,0069
E1/4E2/1E3/2	199,78	0,2254	<	3,2240	<	0,3397	<	2,6040	0,4926	<	0,0061	0,0054	0,0219	0,0072	0,0177	0,0087	0,0177	0,0208	0,0142
E1/4E2/1E3/2	199,78	0,2627	0,0039	3,1810	0,0791	0,3637	0,0132	2,6460	0,5120	<	0,0043	0,0058	0,0093	0,0103	0,0273	0,0091	0,0235	0,0202	0,0087
E1/4E2/2	199,78	0,2115	<	3,1650	<	0,3402	<	2,4840	0,5010	<	0,0052	0,0049	0,0355	0,0057	0,0157	0,0080	0,0136	0,0214	0,0170
E1/4E2/2	199,78	0,2438	<	3,2100	<	0,3401	<	2,5500	0,4763	<	0,0053	0,0056	0,0109	0,0079	0,0211	0,0083	0,0140	0,0237	0,0132
E1/4E2/2E3/2	199,78	0,2245	<	3,1690	<	0,3462	<	2,5470	0,4992	<	0,0061	0,0062	0,0295	0,0091	0,0227	0,0086	0,0221	0,0191	0,0123
E1/4E2/2E3/2	199,78	0,2261	0,0042	3,1030	0,0606	0,3254	0,0070	2,4150	0,5090	<	0,0045	0,0061	0,0246	0,0058	0,0222	0,0076	0,0102	0,0189	0,0111
E1/2	199,78	0,1682	<	2,6600	<	0,7200	0,0573	2,9330	0,1698	<	0,0054	0,0072	0,0185	0,0078	0,0295	0,0102	0,0144	0,0351	0,0080
E1/2	199,78	0,1710	<	2,6400	<	0,7080	0,0507	2,9330	0,1637	<	0,0055	0,0061	0,0175	0,0070	0,0197	0,0110	0,0245	0,0265	0,0131
E1/2E2/1	199,78	0,1984	<	2,7770	0,0128	0,7690	0,0667	3,2080	0,1748	<	0,0070	0,0072	0,0267	0,0141	0,0167	0,0116	0,0218	0,0292	0,0122
E1/2E2/1	199,78	0,1856	0,0103	2,8670	0,0375	0,7020	0,0657	2,9560	0,1845	<	0,0043	0,0053	0,0243	0,0061	0,0218	0,0077	0,0301	0,0202	0,0094
E1/2E2/1E3/2	199,78	0,1816	<	2,7470	<	0,7440	0,0535	3,0880	0,1472	<	0,0057	0,0054	0,0060	0,0064	0,0222	0,0091	0,0177	0,0192	0,0132
E1/2E2/1E3/2	199,78	0,1937	<	2,6020	0,0287	0,7440	0,0461	2,9670	0,1522	<	0,0044	0,0050	0,0190	0,0077	0,0195	0,0087	0,0059	0,0275	0,0073
E1/3	203,77	0,1860	0,0047	2,8190	<	0,6960	0,0599	2,9490	0,1783	<	0,0039	0,0077	0,0284	0,0094	0,0203	0,0102	0,0227	0,0347	0,0164
E1/3	203,77	0,1689	<	2,6030	<	0,6750	0,0460	2,9360	0,1371	<	0,0053	0,0050	0,0044	0,0077	0,0293	0,0083	0,0226	0,0255	0,0099
E1/3E2/1	203,77	0,1457	<	2,4160	<	0,6110	0,0409	2,6450	0,1245	<	0,0055	0,0057	0,0185	0,0053	0,0321	0,0076	0,0297	0,0215	0,0117
E1/3E2/1	203,77	0,1704	<	2,6160	<	0,7020	0,0466	3,0430	0,1357	<	0,0040	0,0051	0,0292	0,0072	0,0189	0,0087	0,0161	0,0205	0,0073
E1/3E2/1E3/2	203,77	0,1826	0,0116	2,7330	0,0339	0,6790	0,0602	3,0070	0,1670	<	0,0047	0,0059	0,0288	0,0152	0,0237	0,0084	0,0260	0,0216	0,0089
E1/3E2/1E3/2	203,77	0,1701	0,0111	2,3840	0,0326	0,6000	0,0547	2,6480	0,1570	<	0,0055	0,0056	0,0361	0,0071	0,0214	0,0087	0,0136	0,0259	0,0112
E1/4	199,78	0,1639	0,0129	2,2810	0,0388	0,6200	0,0437	2,6250	0,1407	<	0,0038	0,0063	0,0247	0,0077	0,0176	0,0091	0,0094	0,0171	0,0160
E1/4	199,78	0,1704	0,0155	2,3270	0,0506	0,7350	0,0608	3,0900	0,1489	<	0,0045	0,0055	0,0376	0,0074	0,0243	0,0078	0,0214	0,0211	0,0102
E1/4E2/1	199,78	0,1745	0,0120	2,5588	0,0398	0,6942	0,0527	2,9303	0,1512	<	0,0150	0,0095	0,1644	0,0197	0,0540	0,0161	0,1268	0,0408	0,0107
E1/4E2/1	199,78	0,1693	0,0212	2,3440	0,0494	0,6730	0,0578	2,7670	0,1684	<	0,0042	0,0070	0,0195	0,0092	0,0185	0,0089	0,0237	0,0204	0,0123
E1/4E2/1E3/2	199,78	0,1801	0,0138	2,4450	0,0566	0,6810	0,0560	2,9090	0,1567	<	0,0044	0,0053	0,0056	0,0068	0,0239	0,0085	0,0145	0,0258	0,0133
E1/4E2/1E3/2	199,78	0,1787	0,0137	2,3810	0,0672	0,6940	0,0580	2,8600	0,1474	<	0,0052	0,0055	0,0074	0,0081	0,0207	0,0089	0,0131	0,0252	0,0106
E1/4E2/2	199,78	0,1888	0,0146	2,5920	0,0297	0,6850	0,0539	2,9970	0,1600	<	0,0055	0,0052	0,0123	0,0066	0,0313	0,0114	0,0220	0,0247	0,0069
E1/4E2/2	199,78	0,1645	<	2,5550	<	0,7260	0,0397	2,9550	0,1275	<	0,0053	0,0059	0,0181	0,0056	0,0211	0,0099	0,0161	0,0266	0,0082
E1/4E2/2E3/2	199,78	0,1700	<	2,5510	<	0,7180	0,0464	3,0660	0,1253	<	0,0045	0,0055	0,0266	0,0067	0,0233	0,0086	0,0214	0,0243	0,0097
E1/4E2/2E3/2	199,78	0,1564	<	2,3940	<	0,6960	0,0415	2,9540	0,1088	<	0,0061	0,0062	0,0239	0,0076	0,0185	0,0106	0,0198	0,0255	0,0092

A.6 ICP-AES-Messwerte sowie Ergebnisunsicherheiten. 4

m (Lsg)		ICP-AES-Messwerte									Ergebnisunsicherheiten								
		V µg/g	Cr µg/g	Mn µg/g	Fe µg/g	Ni µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	Mo µg/g	Pb µg/g	V µg/g	Cr µg/g	Mn µg/g	Fe µg/g	Ni µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	Mo µg/g	Pb µg/g
JCv (Forts.)																			
E1/3																			
E1/3	203,77	0,5520	0,0325	0,2984	0,4700	0,4901	0,1399	1,6790	0,0738	<	0,0048	0,0047	0,0166	0,0196	0,0088	0,0040	0,0097	0,0124	0,0169
E1/3	203,77	0,5350	0,0204	0,2673	0,3806	0,4669	0,1298	1,6400	0,0396	<	0,0072	0,0016	0,0034	0,0074	0,0060	0,0032	0,0130	0,0097	0,0099
E1/3E2/1	203,77	0,5160	0,0064	0,2028	0,2979	0,4812	0,1120	1,6780	<	<	0,0069	0,0013	0,0033	0,0265	0,0147	0,0023	0,0187	0,0111	0,0122
E1/3E2/1	203,77	0,4279	0,0168	0,2072	0,4028	0,3361	0,0940	1,2230	0,0365	<	0,0041	0,0013	0,0038	0,0100	0,0053	0,0022	0,0088	0,0093	0,0088
E1/3E2/1E3/2	203,77	0,4696	0,0272	0,2560	0,4132	0,3869	0,1106	1,3820	0,0702	<	0,0034	0,0023	0,0095	0,0099	0,0165	0,0037	0,0085	0,0190	0,0094
E1/3E2/1E3/2	203,77	0,4634	0,0196	0,3050	0,3802	0,4581	0,1201	1,5910	0,0487	<	0,0038	0,0016	0,0054	0,0040	0,0104	0,0020	0,0124	0,0074	0,0137
E1/4	199,78	0,2585	0,0196	0,5610	0,2053	0,4329	0,1026	1,5510	0,0486	<	0,0051	0,0025	0,0036	0,0021	0,0119	0,0032	0,0056	0,0111	0,0157
E1/4	199,78	0,2552	0,0194	0,6900	0,2375	0,4331	0,1071	1,5770	0,0533	<	0,0017	0,0009	0,0082	0,0051	0,0137	0,0016	0,0155	0,0091	0,0109
E1/4E2/1	199,78	0,3770	0,0191	0,4210	0,3106	0,4263	0,1080	1,5068	0,0485	<	0,1023	0,0064	0,1560	0,0749	0,0429	0,0123	0,1132	0,0249	0,0116
E1/4E2/1	199,78	0,2908	0,0179	0,5630	0,2845	0,4247	0,0994	1,4860	0,0443	<	0,0034	0,0014	0,0027	0,0044	0,0063	0,0027	0,0110	0,0140	0,0088
E1/4E2/1E3/2	199,78	0,3003	0,0198	0,5260	0,2928	0,4253	0,1037	1,4880	0,0547	<	0,0036	0,0013	0,0063	0,0080	0,0110	0,0019	0,0070	0,0120	0,0143
E1/4E2/1E3/2	199,78	0,2580	0,0272	0,5620	0,2542	0,3770	0,0969	1,3160	0,0693	<	0,0041	0,0041	0,0078	0,0077	0,0096	0,0030	0,0136	0,0136	0,0117
E1/4E2/2	199,78	0,4100	0,0036	0,2875	0,2170	0,4561	0,1016	1,5800	<	<	0,0063	0,0015	0,0089	0,0036	0,0138	0,0023	0,0138	0,0086	0,0108
E1/4E2/2	199,78	0,2434	0,0171	0,6160	0,2661	0,3848	0,0912	1,3920	0,0477	<	0,0046	0,0011	0,0070	0,0029	0,0148	0,0034	0,0178	0,0093	0,0113
E1/4E2/2E3/2	199,78	0,3322	0,0195	0,5010	0,2728	0,4281	0,1077	1,5190	0,0433	<	0,0023	0,0017	0,0040	0,0073	0,0168	0,0023	0,0068	0,0108	0,0104
E1/4E2/2E3/2	199,78	0,3431	0,0189	0,4715	0,2836	0,4133	0,1030	1,5000	0,0395	<	0,0045	0,0015	0,0049	0,0164	0,0116	0,0020	0,0148	0,0072	0,0087
E1/4																			
E1/4	199,78	0,3660	0,0081	0,0526	0,6650	0,1122	0,0573	0,4459	0,0371	<	0,0021	0,0022	0,0027	0,0101	0,0133	0,0021	0,0045	0,0063	0,0116
E1/4	199,78	0,4280	0,0105	0,0774	0,6790	0,1530	0,0636	0,5460	0,0336	<	0,0024	0,0016	0,0029	0,0119	0,0111	0,0015	0,0059	0,0092	0,0125
E1/4E2/1	199,78	0,4223	0,0121	0,1171	0,6820	0,1775	0,0727	0,6540	0,0355	<	0,0029	0,0009	0,0055	0,0064	0,0106	0,0036	0,0076	0,0164	0,0136
E1/4E2/1	199,78	0,4427	0,0127	0,0710	0,6870	0,1924	0,0790	0,6930	0,0360	<	0,0057	0,0050	0,0212	0,0058	0,0099	0,0063	0,0109	0,0193	0,0103
E1/4E2/1E3/2	199,78	0,4133	0,0185	0,0996	0,7370	0,1732	0,0725	0,6000	0,0530	<	0,0030	0,0035	0,0109	0,0254	0,0168	0,0023	0,0069	0,0113	0,0153
E1/4E2/1E3/2	199,78	0,3844	<	0,0096	0,6780	0,1562	0,0530	0,5270	<	<	0,0034	0,0015	0,0045	0,0044	0,0125	0,0025	0,0056	0,0072	0,0115
E1/4E2/2	199,78	0,3224	0,0092	0,0553	0,5750	0,1393	0,0625	0,4873	0,0312	<	0,0066	0,0010	0,0055	0,0106	0,0141	0,0018	0,0042	0,0110	0,0160
E1/4E2/2	199,78	0,3665	0,0092	0,0705	0,6190	0,1181	0,0595	0,4746	0,0262	<	0,0028	0,0018	0,0049	0,0055	0,0157	0,0021	0,0059	0,0088	0,0097
E1/4E2/2E3/2	199,78	0,4400	0,0129	0,0836	0,7240	0,1808	0,0813	0,6750	0,0329	<	0,0066	0,0018	0,0028	0,0170	0,0135	0,0019	0,0061	0,0101	0,0120
E1/4E2/2E3/2	199,78	0,3297	<	<	0,4988	0,1136	0,0407	0,4115	<	<	0,0038	0,0015	0,0028	0,0067	0,0090	0,0022	0,0056	0,0078	0,0100
E2/1																			
E1/1E2/1	204,58	1,1488	0,0311	1,8270	0,5657	0,3893	<	1,5035	0,2770	<	0,0126	0,0023	0,0205	0,0017	0,0152	0,0046	0,0161	0,0360	0,0123
E1/1E2/1	200,57	0,5933	0,0271	0,7010	0,6332	0,2238	<	0,7300	0,1680	<	0,0061	0,0083	0,0040	0,0407	0,0207	0,0021	0,0031	0,0255	0,0033
E1/1E2/1E3/2	202,58	0,6398	0,0301	0,8230	0,6197	0,2453	<	0,7955	0,2020	<	0,0066	0,0038	0,0060	0,0222	0,0162	0,0041	0,0081	0,0350	0,0138
E1/1E2/1E3/2	204,58	1,0533	0,0346	1,5755	0,6867	0,3638	<	1,3375	0,2475	<	0,0071	0,0023	0,0085	0,0292	0,0587	0,0046	0,0141	0,0270	0,0173
E1/2E2/1	200,57	2,0377	0,1509	0,2660	39,9000	1,5934	0,6150	3,9950	0,7540	<	0,0185	0,0231	0,0420	0,3707	0,0437	0,0317	0,0276	0,0562	0,0412
E1/2E2/1	200,57	2,1252	0,0914	0,1120	42,6500	1,6299	0,6335	4,2250	0,7000	<	0,0045	0,0086	0,0155	0,1562	0,0572	0,0067	0,0156	0,0217	0,0127
E1/2E2/1E3/2	200,57	2,0867	0,0774	0,0890	43,2500	1,5754	0,6290	4,2250	0,6955	<	0,0040	0,0056	0,0010	0,4252	0,0402	0,0062	0,0256	0,0357	0,0137
E1/2E2/1E3/2	200,57	1,9842	0,0644	0,1950	38,9000	1,4924	0,5340	3,8900	0,5660	<	0,0125	0,0016	0,0030	0,0582	0,0817	0,0017	0,0126	0,0182	0,0252
E1/3E2/1	204,58	1,4507	0,0522	<	37,3000	1,2807	0,5655	2,7250	0,5470	<	0,0166	0,0006	0,0015	0,2641	0,0268	0,0047	0,0076	0,0089	0,0608
E1/3E2/1	204,58	1,4657	0,0567	<	37,2500	1,3022	0,5655	2,6800	0,5260	<	0,0081	0,0011	0,0020	0,3941	0,0293	0,0062	0,0166	0,0264	0,0213
E1/3E2/1E3/2	204,58	1,2222	0,0502	<	33,2500	1,0712	0,4725	2,2600	0,4750	<	0,0061	0,0041	0,0005	0,0661	0,0338	0,0072	0,0096	0,0254	0,0248
E1/3E2/1E3/2	204,58	1,3272	0,0452	<	35,6500	1,1782	0,5090	2,3690	0,4775	<	0,0106	0,0051	0,0020	0,2631	0,0233	0,0072	0,0116	0,0154	0,0188
E1/4E2/1	200,57	1,3932	0,0782	<	39,4000	1,2447	0,5575	2,5550	0,5880	<	0,0081	0,0046	0,0090	0,7861	0,0403	0,0027	0,0091	0,0234	0,0188
E1/4E2/1	200,57	1,3892	0,1242	0,0150	40,0500	1,2542	0,5910	2,5450	0,5665	0,0440	0,0126	0,0076	0,0470	0,5406	0,0083	0,0137	0,0271	0,0259	0,0383
E1/4E2/1E3/2	200,57	1,2972	0,0547	<	37,6000	1,1602	0,5335	2,3955	0,4710	<	0,0101	0,0021	0,0035	0,1611	0,0453	0,0032	0,0076	0,0089	0,0178
E1/4E2/1E3/2	200,57	1,0492	0,0452	<	31,9500	0,9647	0,4285	2,0805	0,3790	<	0,0086	0,0026	0,0020	0,1631	0,0698	0,0097	0,0201	0,0274	0,0208
E1/4E2/2	200,57	1,2547	0,0427	<	37,3000	1,1442	0,5380	2,4555	0,4235	<	0,0176	0,0056	0,0000	0,5871	0,0393	0,0017	0,0246	0,0249	0,0133
E1/4E2/2	200,57	1,3402	0,0682	<	39,0500	1,1732	0,5555	2,4790	0,5085	<	0,0111	0,0036	0,0075	0,3011	0,0278	0,0067	0,0116	0,0359	0,0183
E1/4E2/2E3/2	200,57	1,2697	0,0447	<	37,6500	1,1857	0,5405	2,4100	0,4470	<	0,0026	0,0016	0,0015	0,1521	0,0718	0,0037	0,0141	0,0209	0,0273
E1/4E2/2E3/2	200,57	1,3112	0,0492	<	39,0500	1,2112	0,5490	2,4795	0,4420	<	0,0081	0,0031	0,0010	0,1581	0,0453	0,0027	0,0191	0,0439	0,0178
											0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Blindwerte wurden abgezogen; für nicht gemessene Werte sind die Mittelwerte entsprechender Proben angegeben; diese Werte sind durch eine graue Hinterlegung gekennzeichnet. < = unter der Nachweisgrenze, m (Lsg) = Masse der Extraktionslösung.

A.6 ICP-AES-Messwerte sowie Ergebnisunsicherheiten. 5

m (Lsg)	ICP-AES-Messwerte									Ergebnisunsicherheiten								
	V µg/g	Cr µg/g	Mn µg/g	Fe µg/g	Ni µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	Mo µg/g	Pb µg/g	V µg/g	Cr µg/g	Mn µg/g	Fe µg/g	Ni µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	Mo µg/g	Pb µg/g
JCV (Forts.)																		
E2/2										0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
E1/4E2/2	200,57	0,6367	0,0421	<	29,1474	0,6357	0,2997	2,3050	0,5415	0,0080	0,0046	0,0010	0,0907	0,0688	0,0019	0,0180	0,0196	0,0252
E1/4E2/2	200,57	0,5712	0,1201	<	23,3274	0,5637	0,2877	1,9610	0,5535	0,0120	0,0221	0,0900	0,2862	0,0453	0,0209	0,0140	0,0541	0,0317
E1/4E2/2E3/2	200,57	0,6312	0,0446	<	28,9474	0,5967	0,2922	2,1960	0,5335	0,0035	0,0031	0,0005	0,0582	0,0543	0,0044	0,0125	0,0186	0,0212
E1/4E2/2E3/2	200,57	0,6382	0,0451	<	29,6474	0,6002	0,2932	2,3000	0,5635	0,0065	0,0026	0,0025	0,1582	0,0368	0,0094	0,0055	0,0321	0,0252
E3/1																		
E1/1E2/1E3/2	258,57	3,3367	0,1886	0,6410	47,7800	2,0660	1,5290	6,4300	0,5980	0,0410	0,0111	0,0190	0,4581	0,0692	0,0191	0,0550	0,0798	0,0314
E1/1E2/1E3/2	258,57	4,5017	0,2076	0,9200	90,1000	2,3400	1,8740	7,5700	0,7830	0,0120	0,0101	0,0060	0,8851	0,0522	0,0111	0,0200	0,0658	0,0584
E1/2E2/1E3/2	258,57	9,2497	0,3306	0,2220	216,2000	1,3110	1,8480	5,1900	1,6290	0,1140	0,0121	0,0050	1,4551	0,0672	0,0151	0,0280	0,0488	0,0664
E1/2E2/1E3/2	258,57	7,9197	0,2816	0,1520	149,0000	1,1210	1,4620	4,7850	1,3780	0,1010	0,0031	0,0020	0,6001	0,0642	0,0181	0,0510	0,0188	0,0514
E1/3E2/1E3/2	258,57	8,8597	0,3076	0,2020	186,8000	1,2450	1,5210	5,2100	1,5460	0,0470	0,0011	0,0010	1,1001	0,0572	0,0201	0,0160	0,0898	0,0764
E1/3E2/1E3/2	258,57	8,6497	0,2856	0,1860	190,6000	1,2250	1,5620	5,0600	1,6000	0,0370	0,0071	0,0030	2,3731	0,0493	0,0030	0,0020	0,0286	0,0444
E1/4E2/1E3/2	258,57	8,9997	0,3076	0,1850	211,5000	1,2030	1,5790	5,1499	1,6480	0,0090	0,0071	0,0030	2,6191	0,0565	0,0020	0,0371	0,0544	0,0933
E1/4E2/1E3/2	258,57	9,3597	0,3176	0,2120	199,7000	1,2210	1,5780	5,2799	1,6130	0,0150	0,0071	0,0010	1,3981	0,0515	0,0210	0,0031	0,0364	0,0293
E1/4E2/2E3/2	258,57	9,4697	0,3396	0,2080	183,7000	1,0320	1,4480	4,0859	1,4330	0,0290	0,0031	0,0060	0,6461	0,0475	0,0080	0,0231	0,0194	0,0283
E1/4E2/2E3/2	258,57	9,2197	0,3626	0,2350	202,3000	0,9800	1,4130	4,0859	1,4470	0,0930	0,0131	0,0200	1,8501	0,0285	0,0180	0,0361	0,0554	0,0893
E3/2																		
E1/1E2/1E3/2	258,57	1,5288	0,0283	<	17,7400	0,0360	0,1111	0,1554	0,4672	0,0163	0,0017	0,0003	0,1926	0,0072	0,0008	0,0018	0,0073	0,0121
E1/1E2/1E3/2	258,57	1,1428	0,0325	<	18,0500	0,0728	0,1278	0,2647	0,3456	0,0158	0,0017	0,0003	0,1962	0,0122	0,0021	0,0015	0,0142	0,0053
E1/2E2/1E3/2	258,57	0,8318	0,0323	<	5,7200	<	0,0700	0,0055	0,5100	0,0054	0,0014	0,0003	0,0692	0,0082	0,0011	0,0008	0,0077	0,0122
E1/2E2/1E3/2	258,57	0,7718	0,0274	<	7,2700	<	0,0909	0,0737	0,3589	0,0193	0,0016	0,0002	0,0399	0,0157	0,0006	0,0010	0,0132	0,0110
E1/3E2/1E3/2	258,57	0,9058	0,0391	<	6,8700	<	0,0762	0,0631	0,5150	0,0099	0,0037	0,0023	0,0538	0,0138	0,0010	0,0014	0,0202	0,0112
E1/3E2/1E3/2	258,57	0,7088	0,0319	<	6,8700	<	0,0791	0,0691	0,3380	0,0029	0,0019	0,0003	0,0538	0,0105	0,0019	0,0015	0,0083	0,0156
E1/4E2/1E3/2	258,57	0,8358	0,0286	<	7,4800	<	0,0703	0,0599	0,3927	0,0116	0,0020	0,0016	0,0522	0,0112	0,0016	0,0011	0,0132	0,0051
E1/4E2/1E3/2	258,57	0,8358	0,0286	<	7,4800	<	0,0703	0,0599	0,3927	0,0116	0,0020	0,0016	0,0522	0,0112	0,0016	0,0011	0,0132	0,0051
E1/4E2/2E3/2	258,57	0,9048	0,0372	<	6,8700	<	0,0614	0,0605	0,5250	0,0077	0,0017	0,0004	0,0833	0,0105	0,0017	0,0012	0,0068	0,0048
E1/4E2/2E3/2	258,57	0,9018	0,0333	<	6,7700	<	0,0721	0,0516	0,4455	0,0106	0,0021	0,0002	0,0411	0,0087	0,0012	0,0012	0,0160	0,0077
Julia Creek Ölschiefer roh																		
E1/1																		
E1/4	199,78	0,1441	<	4,2930	<	0,4310	0,0062	3,8026	0,3948	0,0020	0,0007	0,0268	0,0010	0,0079	0,0023	0,0255	0,0033	0,0100
E1/4	199,78	0,1484	<	3,9740	<	0,4109	0,0076	3,6816	0,3453	0,0023	0,0014	0,0745	0,0015	0,0111	0,0031	0,0172	0,0081	0,0086
E1/4E2/1	199,78	0,1463	0,0167	4,2960	<	0,4512	0,0077	3,6646	0,4254	0,0012	0,0031	0,0385	0,0046	0,0070	0,0034	0,0257	0,0085	0,0111
E1/4E2/1	199,78	0,1631	0,0063	4,5400	<	0,4743	0,0094	4,2196	0,3899	0,0024	0,0016	0,0386	0,0013	0,0068	0,0018	0,0204	0,0084	0,0151
	199,78	0,1300	<	3,8140	<	0,3865	0,0054	3,2896	0,3422	0,0017	0,0017	0,0120	0,0016	0,0105	0,0020	0,0222	0,0075	0,0171
	199,78	0,1476	<	4,0140	<	0,4159	0,0064	3,6056	0,3395	0,0036	0,0008	0,0106	0,0020	0,0139	0,0022	0,0086	0,0080	0,0117
E1/2																		
E1/4	199,78	0,1037	0,0020	4,0670	0,0085	0,2432	0,0357	2,0406	0,1269	0,0014	0,0010	0,0147	0,0010	0,0076	0,0025	0,0096	0,0029	0,0086
E1/4	199,78	0,1117	0,0046	4,0750	<	0,2421	0,0352	1,8636	0,1378	0,0014	0,0017	0,0166	0,0047	0,0087	0,0027	0,0181	0,0070	0,0118
E1/4E2/1	199,78	0,0968	0,0035	3,9550	<	0,2337	0,0354	1,9946	0,1313	0,0026	0,0012	0,0227	0,0014	0,0151	0,0040	0,0107	0,0093	0,0096
E1/4E2/1	199,78	0,1027	0,0014	3,5680	<	0,2048	0,0298	1,6756	0,1207	0,0033	0,0014	0,0146	0,0020	0,0106	0,0040	0,0085	0,0068	0,0085
	199,78	0,0694	0,0041	2,7140	<	0,1604	0,0190	1,3496	0,0940	0,0012	0,0016	0,0250	0,0024	0,0115	0,0033	0,0035	0,0024	0,0150
	199,78	0,1020	0,0183	3,7610	<	0,2384	0,0360	1,7846	0,1361	0,0016	0,0045	0,0082	0,0041	0,0152	0,0029	0,0198	0,0122	0,0093
E1/3																		
E1/4	199,78	0,5222	0,0255	0,2645	0,3657	0,6819	0,1619	2,2866	0,0280	0,0090	0,0017	0,0043	0,0016	0,0100	0,0035	0,0125	0,0051	0,0150
E1/4	199,78	0,3537	0,0190	0,2154	0,2805	0,5599	0,1288	1,7176	0,0257	0,0076	0,0008	0,0035	0,0043	0,0118	0,0020	0,0208	0,0066	0,0114
E1/4E2/1	199,78	0,5012	0,0205	0,2281	0,4053	0,6279	0,1462	1,9636	0,0254	0,0045	0,0017	0,0055	0,0063	0,0056	0,0034	0,0093	0,0069	0,0166
E1/4E2/1	199,78	0,4785	0,0287	0,2937	0,4655	0,6799	0,1600	2,2526	0,0306	0,0018	0,0013	0,0036	0,0068	0,0200	0,0025	0,0133	0,0063	0,0123
	199,78	0,4081	0,0178	0,2211	0,3049	0,5469	0,1305	1,7656	0,0248	0,0084	0,0019	0,0050	0,0013	0,0082	0,0019	0,0054	0,0111	0,0090
	199,78	0,3783	0,0189	0,2204	0,4706	0,5189	0,1230	1,6376	0,0371	0,0053	0,0017	0,0031	0,0018	0,0098	0,0020	0,0171	0,0133	0,0111
E1/4																		
E1/4	199,78	0,4083	0,0062	0,0481	0,6190	0,3293	0,0872	0,7276	0,0238	0,0013	0,0012	0,0013	0,0105	0,0085	0,0016	0,0047	0,0083	0,0111
E1/4	199,78	0,3948	0,0061	0,0493	0,6400	0,3066	0,0845	0,7016	0,0221	0,0045	0,0006	0,0021	0,0343	0,0164	0,0033	0,0184	0,0066	0,0118
E1/4E2/1	199,78	0,3509	0,0050	0,0494	0,4117	0,3019	0,0799	0,6546	0,0168	0,0030	0,0019	0,0022	0,0037	0,0043	0,0079	0,0026	0,0016	0,0124
E1/4E2/1	199,78	0,4373	0,0140	0,0638	0,8120	0,3577	0,0982	0,8056	0,0259	0,0069	0,0030	0,0041	0,0119	0,0090	0,0022	0,0033	0,0080	0,0085
	199,78	0,4454	0,0083	0,0627	0,5490	0,3897	0,0995	0,8526	0,0208	0,0063	0,0021	0,0014	0,0111	0,0057	0,0026	0,0032	0,0054	0,0145
	199,78	0,4383	0,0079	0,0547	0,7200	0,3514	0,1059	0,7796	0,0573	0,0070	0,0044	0,0094	0,0212	0,0065	0,0090	0,0052	0,0171	0,0200
E2																		
E1/4E2/1	200,57	1,4061	0,0573	<	33,7943	1,5563	0,6320	2,4348	0,3000	0,0040	0,0055	0,0011	0,8259	0,0677	0,0052	0,0987	0,0409	0,0300
E1/4E2/1	200,57	1,2171	0,0588	<	34,3443	1,4648	0,5160	2,4478	0,3040	0,0040	0,0060	0,0016	0,4011	0,0377	0,0152	0,0112	0,0209	0,0075
	200,57	1,2436	0,0548	<	34,0943	1,5058	0,5195	2,5488	0,3135	0,0110	0,0055	0,0011	0,2261	0,0367	0,0082	0,0202	0,0374	0,0235
	200,57	1,1896	0,0573	<	32,9443	1,4348	0,4950	2,3078	0,2825	0,0130	0,0015	0,0081	0,					

A.6 ICP-AES-Messwerte sowie Ergebnisunsicherheiten. 6

m (Lsg)		ICP-AES-Messwerte									Ergebnisunsicherheiten								
		V µg/g	Cr µg/g	Mn µg/g	Fe µg/g	Ni µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	Mo µg/g	Pb µg/g	V µg/g	Cr µg/g	Mn µg/g	Fe µg/g	Ni µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	Mo µg/g	Pb µg/g
S4-Proben																			
Galvanik roh	99,01	0,0409	0,0041	0,9930	0,1511	1,5740	0,1120	0,0411	0,0197	<	0,0015	0,0015	0,0071	0,0085	0,0214	0,0014	0,0036	0,0122	0,0104
Galvanik roh	99,01	0,0402	0,0037	1,0220	0,1893	1,5730	0,1177	0,0390	<	<	0,0019	0,0019	0,0070	0,0098	0,0290	0,0034	0,0020	0,0111	0,0082
Galvanik grob neu	99,01	0,0518	0,0066	1,8230	0,8279	0,9590	0,0933	0,0577	<	0,0174	0,0022	0,0011	0,0082	0,0298	0,0105	0,0026	0,0025	0,0112	0,0113
Galvanik grob neu	99,01	0,0485	0,0054	1,7650	0,5409	0,8940	0,0893	0,0436	<	<	0,0021	0,0014	0,0151	0,0263	0,0143	0,0017	0,0025	0,0129	0,0069
Galvanik grob alt	99,01	0,0473	0,0059	1,8000	0,6359	0,9190	0,1203	0,0476	0,0155	<	0,0020	0,0014	0,0053	0,0153	0,0098	0,0018	0,0020	0,0115	0,0083
Galvanik grob alt	99,01	0,0468	0,0051	1,8940	0,4805	0,9480	0,1235	0,0687	<	<	0,0029	0,0021	0,0306	0,0488	0,0386	0,0039	0,0068	0,0192	0,0086
Julia Creek v	99,01	0,0590	0,0057	0,1083	<	0,0947	0,0060	0,0942	2,7620	<	0,0015	0,0023	0,0024	0,0080	0,0121	0,0020	0,0158	0,0653	0,0131
Julia Creek v	99,01	0,0580	<	0,1009	<	0,0914	0,0053	0,0950	2,8520	<	0,0021	0,0017	0,0015	0,0144	0,0081	0,0021	0,0062	0,0711	0,0149
Ziegelei roh	99,01	0,0048	<	<	<	<	<	0,0690	0,0146	<	0,0016	0,0018	0,0009	0,0097	0,0110	0,0025	0,0087	0,0191	0,0072
Ziegelei roh	99,01	0,0048	<	<	<	<	<	0,0690	0,0146	<	0,0016	0,0018	0,0009	0,0097	0,0110	0,0025	0,0087	0,0191	0,0072
S7-Proben																			
Galvanik roh	100,00	7,5240	1,8400	53,2000	441,4909	56,8800	4,9419	15,3200	<	8,1820	0,0131	0,0067	0,4182	3,0670	0,1408	0,0511	0,1031	0,1157	0,2361
Galvanik roh	100,00	4,6020	1,1100	33,5200	402,9909	34,6600	3,2299	10,8800	<	6,8700	0,0631	0,0187	0,1882	1,9710	0,0808	0,0231	0,0251	0,0877	0,1981
Galvanik grob neu	100,00	5,3140	1,1600	34,2400	431,7909	36,1400	3,2439	10,5600	<	5,8400	0,0231	0,0127	0,2682	3,0630	0,2788	0,0191	0,0551	0,0817	0,0401
Galvanik grob neu	100,00	4,8800	1,0640	31,3200	388,5909	32,7200	3,0219	9,5920	<	5,7680	0,0411	0,0147	0,2942	4,1250	0,4928	0,0131	0,0411	0,0997	0,1281
Galvanik grob alt	100,00	7,4900	1,6680	46,9600	472,4909	51,0400	4,2599	13,2600	<	7,0680	0,0331	0,0247	0,2022	5,4970	0,6308	0,0371	0,0911	0,0717	0,0561
Galvanik grob alt	100,00	4,5820	1,0240	31,0200	383,9909	33,2400	3,0299	10,4000	<	6,3960	0,0531	0,0327	0,1242	1,2810	0,2248	0,0071	0,0951	0,0957	0,1441
Julia Creek v	100,00	49,5500	2,8050	11,1450	549,9909	5,1650	4,8029	23,2850	5,8100	<	0,5311	0,0207	0,0652	6,3970	0,2948	0,0661	0,1861	0,1777	0,1611
Julia Creek v	100,00	50,9500	2,7800	11,6750	627,4909	5,3950	5,1229	24,0600	6,4650	<	0,9211	0,0507	0,0202	6,0220	0,1048	0,0161	0,0561	0,1927	0,2661
Ziegelei roh	100,00	2,0760	0,8860	12,6200	475,3909	0,5360	0,3759	1,2800	0,1740	<	0,0231	0,0067	0,0222	3,4150	0,1808	0,0091	0,0111	0,0477	0,1561
Ziegelei roh	100,00	2,7220	1,1680	16,0200	564,9909	0,5360	0,4999	1,5280	<	<	0,0151	0,0247	0,0802	3,6720	0,1388	0,0151	0,0091	0,0877	0,0801
Natronlaugeextraktionen																			
Galvanik grob neu		ml Lösung																	
1xNaOH	249,16	0,1937	0,0224	0,5460	2,1918	2,9122	1,2431	0,1556	<	0,3277	0,0027	0,0019	0,0050	0,0203	0,0358	0,0087	0,0023	0,0113	0,0134
1xNaOH	249,16	0,2047	0,0227	0,5780	2,2938	3,0402	1,3241	0,1712	<	0,3520	0,0005	0,0023	0,0027	0,0289	0,0296	0,0148	0,0051	0,0141	0,0158
2xNaOH	249,16	0,0060	<	0,0283	0,5218	0,1315	0,0382	0,0504	<	0,1357	0,0005	0,0017	0,0019	0,0109	0,0118	0,0011	0,0025	0,0093	0,0074
2xNaOH	249,16	0,0150	<	0,0603	0,8348	0,2125	0,0607	0,0980	<	0,2030	0,0006	0,0010	0,0019	0,0232	0,0057	0,0012	0,0023	0,0193	0,0083
1xNaOH, HCl	257,12	0,1447	0,0077	0,4278	1,1968	2,2262	0,8621	0,1215	<	0,2691	0,0004	0,0013	0,0016	0,0150	0,0124	0,0030	0,0029	0,0111	0,0052
1xNaOH, HCl	243,73	0,1595	0,0183	0,4557	1,3670	2,3400	0,8930	0,1400	<	0,2890	0,0012	0,0011	0,0014	0,0060	0,0029	0,0033	0,0008	0,0026	0,0017
2xNaOH, HCl	501,54	0,0138	0,0068	0,0316	0,3690	0,1267	0,0354	0,0579	<	0,1071	0,0001	0,0005	0,0004	0,0005	0,0034	0,0020	0,0010	0,0074	0,0063
Galvanik roh																			
1xNaOH	249,16	0,1820	0,0192	0,2137	1,7598	2,9452	1,4191	0,0978	<	0,2327	0,0007	0,0008	0,0011	0,0173	0,0157	0,0079	0,0035	0,0143	0,0106
1xNaOH	249,16	0,1909	0,0206	0,2470	1,2168	3,0322	1,4581	0,1163	<	0,2554	0,0006	0,0014	0,0024	0,0335	0,0351	0,0133	0,0029	0,0167	0,0129
2xNaOH	249,16	0,0068	<	<	0,5458	0,1323	0,0919	0,0416	0,0493	<	0,1306	0,0007	0,0019	0,0018	0,0220	0,0055	0,0005	0,0031	0,0102
2xNaOH	249,16	0,0069	<	0,0013	0,6328	0,1439	0,0420	0,0560	<	0,1411	0,0004	0,0006	0,0025	0,0155	0,0084	0,0015	0,0023	0,0120	0,0075
1xNaOH, HCl	240,55	0,1250	0,0059	0,1544	1,0658	2,0442	0,8331	0,0776	<	0,1814	0,0024	0,0014	0,0028	0,0223	0,0112	0,0067	0,0026	0,0109	0,0127
1xNaOH, HCl	247,03	0,1571	0,0159	0,2123	1,4620	2,4780	1,0300	0,1085	<	0,2288	0,0013	0,0014	0,0014	0,0111	0,0083	0,0040	0,0006	0,0107	0,0060
2xNaOH, HCl	534,54	0,0205	0,0127	0,0391	0,6370	0,1492	0,0437	0,0587	0,0444	0,1257	0,0036	0,0019	0,0087	0,0196	0,0049	0,0035	0,0023	0,0109	0,0054
Galvanik Ton																			
1xNaOH	249,16	0,3524	0,0281	0,5930	2,7228	2,9862	2,2621	0,1422	0,0424	<	0,0022	0,0009	0,0064	0,0197	0,0189	0,0168	0,0033	0,0129	0,0080
1xNaOH	249,16	0,3635	0,0279	0,6370	2,8918	3,2032	2,3931	0,1577	<	<	0,0044	0,0015	0,0018	0,0126	0,0127	0,0104	0,0025	0,0172	0,0096
2xNaOH	249,16	0,0117	0,0046	0,0299	0,5158	0,0848	0,0395	0,0514	<	0,0877	0,0003	0,0034	0,0019	0,0150	0,0071	0,0002	0,0055	0,0088	0,0152
2xNaOH	249,16	0,0109	<	0,0360	0,6188	0,0814	0,0418	0,0659	<	0,1216	0,0007	0,0019	0,0029	0,0251	0,0092	0,0009	0,0028	0,0223	0,0061
1xNaOH, HCl	235,20	0,2919	0,0187	0,5210	1,5230	2,5550	1,7280	0,1366	<	<	0,0034	0,0006	0,0032	0,0071	0,0325	0,0136	0,0002	0,0028	0,0077
1xNaOH, HCl	234,83	0,2569	0,0294	0,4464	1,4200	2,2040	1,4850	0,1248	<	<	0,0022	0,0013	0,0022	0,0274	0,0081	0,0084	0,0015	0,0019	0,0036
2xNaOH, HCl	552,88	0,0156	0,0075	0,0517	0,6020	0,0943	0,0340	0,0615	<	0,1006	0,0002	0,0002	0,0005	0,0035	0,0026	0,0014	0,0005	0,0081	0,0031
Julia Creek v																			
1xNaOH	249,16	0,3697	0,0099	<	<	<	0,0073	0,1023	1,6570	<	0,0007	0,0020	0,0039	0,0167	0,0062	0,0021	0,0034	0,0149	0,0072
1xNaOH	249,16	0,3243	<	<	<	<	0,0072	0,1398	1,6270	<	0,0013	0,0020	0,0015	0,0161	0,0056	0,0018	0,0030	0,0166	0,0110
1xNaOH, HCl	275,13	0,2970	0,0141	&															

A.7. Restgehalte nach den Extraktionen, berechnet aus den ICP-AES-Daten bzw. den RFA-Daten. 1

	ICP-AES		RFA		ICP-AES		RFA		ICP-AES		RFA		ICP-AES		RFA		ICP-AES		RFA	
	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler
	V	V	V	V	Cr	Cr	Cr	Cr	Mn	Mn	Mn	Mn	Fe	Fe	Fe	Fe	Ni	Ni	Ni	Ni
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	%	%	%	%	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
Galvanik grob (neu)																				
E0	65	2	65	2	86	5	86	5	1208	34	1208	34	1,70	0,08	1,70	0,08	1224	23	1224	23
E1/4	4	46	61	6	84	12	65	9	598	500	287	49	1,69	0,01	1,69	0,14	738	369	493	50
E1/4E2/2	-10	15	56	7	83	8	85	12	462	159	231	51	1,40	0,03	1,40	0,15	483	168	250	31
E1/4E2/2E3/1	-28	23	53	7	77	11	82	13	486	98	216	51	1,36	0,06	1,36	0,15	367	169	76	11
Ziegelei																				
Ziegelei roh																				
E0	58	2	58	2	87	5	87	5	483	35	483	35	2,00	0,08	2,00	0,08	24	3	24	3
E1/1	57	2	57	6	86	5	70	10	449	11	442	66	2,00	0,00	2,00	0,15	23	7	24	5
E1/1E2/1	49	4	52	6	85	3	85	11	120	68	166	46	1,86	0,02	1,86	0,15	19	15	22	5
E1/1E2/1E3	43	3	50	6	83	3	70	10	100	62	148	44	1,85	0,02	1,85	0,15	15	27	20	5
Ziegelei grob																				
E0	53	2	53	2	82	5	82	5	432	34	432	34	1,75	0,08	1,75	0,08	22	3	22	3
E1/1	52	1	54	7	82	1	80	12	396	8	382	72	1,75	0,00	1,75	0,17	21	5	22	6
E1/1E2/1	46	2	52	7	81	3	74	12	203	18	167	54	1,66	0,01	1,66	0,17	18	10	21	6
E1/1E2/1E3	41	2	48	7	79	3	78	13	190	30	155	53	1,63	0,01	1,63	0,17	14	17	19	6
Ziegelei Ton																				
E0	181	2	181	2	142	5	142	5	1810	35	1810	35	7,78	0,09	7,78	0,09	81	3	81	3
E1/1	179	1	180	6	142	1	144	8	1773	1	1791	75	7,78	0,00	7,78	0,18	80	4	79	5
E1/1E2/1	163	4	172	6	140	5	144	8	466	191	659	51	7,51	0,03	7,51	0,18	72	16	76	5
E1/1E2/1E3	153	8	161	6	138	13	140	8	370	601	459	45	7,51	0,11	7,51	0,18	68	36	70	5
Julia Creek Ölschiefer vorextrahiert																				
E0	1743	18	1743	18					407	29	407	29	1,75	0,13	1,75	0,13	215	5	215	5
E1/1	1734	2	1861	261					296	7	219	50	1,75	0,00	1,75	0,23	203	8	198	30
E1/1E2/1	1698	7	1752	206					232	14	128	37	1,75	0,00	1,75	0,18	188	16	181	22
E1/1E2/1E3/2	1430	39	1069	149					196	21	29	16	1,31	0,06	1,31	0,16	73	66	10	2
E1/2	1724	4	1970	233					173	24	100	35	1,75	0,00	1,75	0,18	172	19	175	22
E1/2E2/1	1640	14	1901	248					163	36	88	34	1,59	0,02	1,59	0,19	108	41	98	14
E1/2E2/1E3/2	1157	93	1104	332					160	28	29	22	0,61	0,11	0,61	0,18	46	88	2	2
E1/3	1704	8	1899	222					160	23	91	32	1,75	0,00	1,75	0,18	153	25	152	19
E1/3E2/1	1649	16	1756	222					173	24	82	31	1,60	0,02	1,60	0,18	106	40	93	13
E1/3E2/1E3/2	1170	57	1111	337					172	35	29	23	0,62	0,15	0,62	0,18	51	75	2	2
E1/4	1702	8	1863	217					179	32	88	32	1,75	0,00	1,75	0,18	154	29	140	17
E1/4E2/1	1641	38	1857	241					182	96	84	33	1,59	0,04	1,59	0,19	101	53	94	13
E1/4E2/1E3/2	1134	47	906	326					149	24	23	20	0,51	0,16	0,51	0,18	44	92	2	2
E1/4E2/2	1623	24	1777	244					157	47	83	33	1,49	0,04	1,49	0,19	80	72	70	11
E1/4E2/2E3/2	1091	74	812	323					151	38	21	19	0,45	0,13	0,45	0,17	26	102	2	2
Julia Creek Ölschiefer roh																				
E0	2190	23	2190	23					494	28	494	28	1,37	0,13	1,37	0,13	260	5	260	5
E1/4	2146	8	2389	349					154	38	64	29	1,36	0,00	1,36	0,18	196	19	170	26
E1/4E2/1	2091	11	2382	389					154	35	61	30	1,23	0,03	1,23	0,18	133	43	106	18
S4-Proben																				
Galvanik roh	74	0	73	8	86	0	98	13	1495	1	1481	159	1,95	0,00	1,95	0,16	1433	3	1427	147
Galvanik grob (neu)	64	0	66	5	86	0	76	8	1190	1	1221	90	1,70	0,00	1,70	0,08	1214	1	1247	82
Galvanik grob(alt)	65	0	64	8	86	0	70	11	1199	2	1229	149	1,67	0,00	1,67	0,16	1200	2	1239	141
Julia Creek v	1742	0	1775	285					406	0	417	91	1,75	0,00	1,75	0,26	214	1	220	38
Ziegelei roh	58	0	56	6	87	0	77	11	483	0	481	71	2,00	0,00	2,00	0,16	24	1	25	5
Natronlaugextraktionen																				
Galvanik roh, 2x	70	0	63	9	86	1	90	11	1499	1	1517	218	1,95	0,00	1,94	0,24	1369	8	1302	183
Galvanik grob, 2x	61	1	55	9	86	1	126	18	1208	1	1151	190	1,70	0,00	1,69	0,23	1224	10	1099	171
Galvanik Ton, 2x	97	1	109	6	114	1	119	10	2982	2	2852	157	3,60	0,00	3,73	0,16	2668	6	2651	162
Julia Creek v, 1x	1734	0	1755	284					407	1	411	91	1,75	0,00	1,75	0,27	215	1	216	37
Ziegelei roh, 1x	54	0	54	6	87	0	99	12	483	0	491	71	2,00	0,00	2,00	0,16	24	3	26	

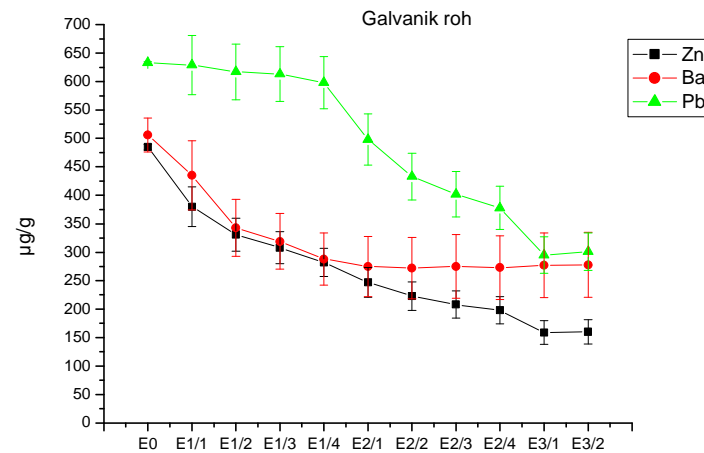
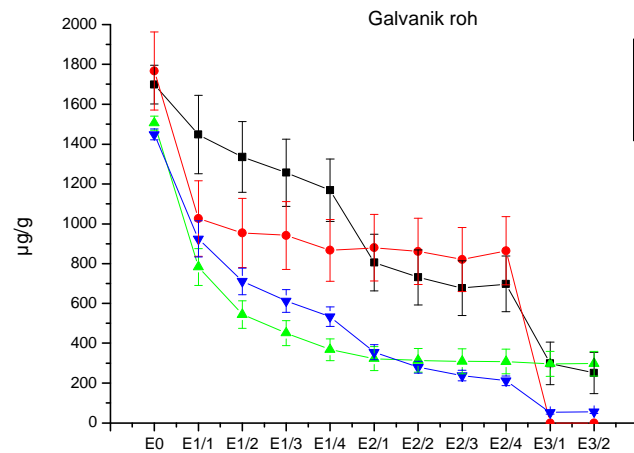
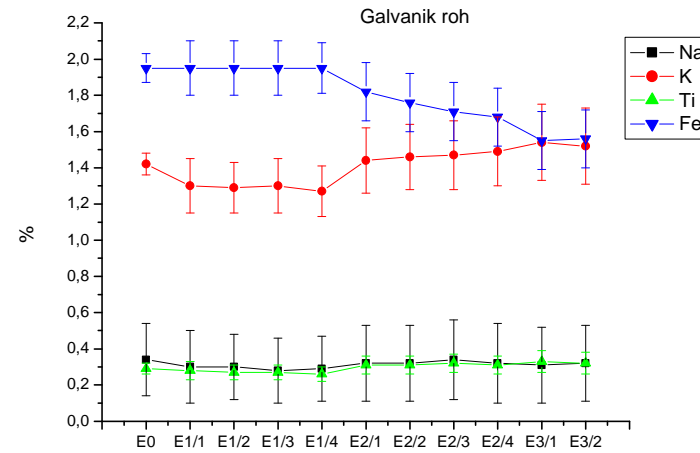
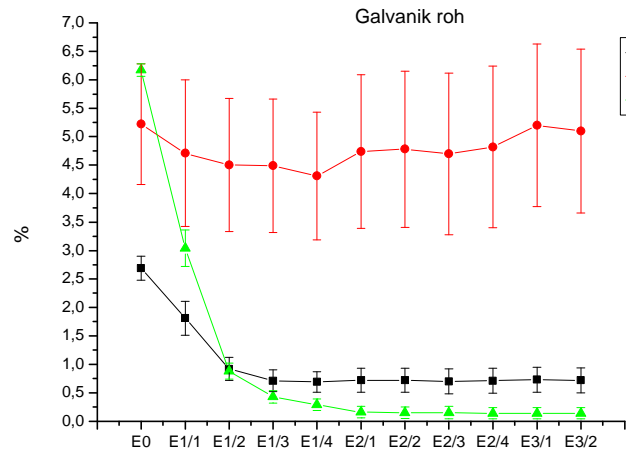
A.7. Restgehalte nach den Extraktionen, berechnet aus den ICP-AES-Daten bzw. den RFA-Daten. 2

	ICP-AES		RFA			ICP-AES		RFA			ICP-AES		RFA			ICP-AES		RFA	
	Wert	Fehler	Wert	Fehler		Wert	Fehler	Wert	Fehler		Wert	Fehler	Wert	Fehler		Wert	Fehler	Wert	Fehler
	Cu µg/g	Cu µg/g	Cu µg/g	Cu µg/g		Zn µg/g	Zn µg/g	Zn µg/g	Zn µg/g		Mo µg/g	Mo µg/g	Mo µg/g	Mo µg/g		Pb µg/g	Pb µg/g	Pb µg/g	Pb µg/g
Galvanik grob (neu)																			
E0	107	2	107	2		379	5	379	5		1	0	1	0		483	2	483	2
E1/4	96	9	91	9		265	79	230	23		-1	27	1	0		456	31	453	39
E1/4E2/2	75	11	69	9		186	31	163	21		1	43	1	0		304	48	263	30
E1/4E2/2E3/1	53	14	41	6		159	34	126	18		1	53	0	0		277	89	218	26
Ziegelei																			
<i>Ziegelei roh</i>																			
E0	10	2	10	2		44	5	44	5		1	0	1	0		16	2	16	2
E1/1	10	3	11	3		43	2	45	9		0	5	1	0		16	7	16	3
E1/1E2/1	9	3	9	3		39	2	41	8		0	13	1	0		16	10	11	3
E1/1E2/1E3	8	2	9	3		37	3	40	8		-1	13	0	0		16	16	11	3
<i>Ziegelei grob</i>																			
E0	9	2	9	2		40	5	40	5		1	0	1	0		15	2	15	2
E1/1	8	1	8	3		39	1	40	9		0	4	0	0		15	3	15	4
E1/1E2/1	7	5	7	3		35	2	38	10		0	19	0	0		15	19	12	4
E1/1E2/1E3	7	3	7	3		35	2	36	9		0	12	0	0		15	16	11	4
<i>Ziegelei Ton</i>																			
E0	54	2	54	2		168	6	168	6		2	0	2	0		49	2	49	2
E1/1	53	1	53	4		165	0	167	9		2	4	2	0		49	3	49	4
E1/1E2/1	51	4	51	4		155	5	160	9		2	11	2	0		49	23	44	3
E1/1E2/1E3	50	5	51	4		154	12	155	9		1	16	2	0		49	29	34	3
Julia Creek Ölschiefer																			
<i>vorextrahiert</i>																			
E0	152	12	152	12		807	6	807	6		198	10	198	10		9	3	9	3
E1/1	152	3	146	28		719	5	683	93		180	8	167	30		9	6	9	3
E1/1E2/1	152	5	142	17		662	8	606	67		170	22	149	21		9	7	9	2
E1/1E2/1E3/2	59	17	26	4		295	48	41	7		114	68	54	9		9	39	9	2
E1/2	150	7	154	18		583	18	589	66		173	23	175	24		9	9	10	3
E1/2E2/1	124	16	132	17		422	40	426	54		144	37	149	22		9	20	7	2
E1/2E2/1E3/2	37	22	29	9		163	62	21	8		49	56	16	5		9	53	4	2
E1/3	144	9	146	17		517	27	518	57		170	26	168	23		9	15	9	3
E1/3E2/1	123	11	119	15		426	37	392	48		151	32	140	20		9	31	6	2
E1/3E2/1E3/2	43	22	25	8		186	51	19	8		52	78	17	5		9	61	4	2
E1/4	143	9	144	17		525	27	487	54		171	26	162	22		9	18	9	2
E1/4E2/1	119	18	123	16		416	89	399	50		149	48	146	22		8	28	6	2
E1/4E2/1E3/2	38	23	21	8		146	62	16	7		47	70	17	6		9	62	3	2
E1/4E2/2	110	18	107	15		325	54	303	41		130	56	129	20		8	36	4	2
E1/4E2/2E3/2	32	25	20	8		103	75	13	7		31	79	10	4		9	69	3	2
<i>Julia Creek Ölschiefer roh</i>																			
E0	145	11	145	11		794	6	794	6		224	10	224	10		9	3	9	3
E1/4	135	5	128	19		458	35	394	55		202	10	197	33		9	18	8	2
E1/4E2/1	111	11	106	18		352	55	268	43		189	27	187	34		9	26	5	2
S4-Proben																			
Galvanik roh	131	0	132	14		484	0	483	46		1	1	1	0		633	1	633	56
Galvanik grob (neu)	106	0	110	8		379	0	392	24		1	1	1	0		483	1	484	25
Galvanik grob(alt)	103	0	111	13		382	0	406	44		1	2	1	0		480	1	524	52
Julia Creek v	152	0	154	35		806	1	833	131		169	7	181	36		9	1	9	6
Ziegelei roh	10	0	11	3		44	1	48	9		1	2	1	0		16	1	17	4
Natronlaugeextraktionen																			
Galvanik roh, 2x	95	3	85	24		481	1	485	66		1	7	1	1		623	5	705	93
Galvanik grob, 2x	107	3	69	23		379	2	376	58		1	7	1	1		483	6	491	73
Galvanik Ton, 2x	219	4	188	11		1301	2	1260	59		0	8	1	0		2078	5	1988	88
Julia Creek v, 1x	152	0	150	34		804	1	810	129		156	4	150	30		9	2	10	7
Ziegelei roh, 1x	10	0	11	3		44	1	48	9		1	2	1	0		16	2	17	4

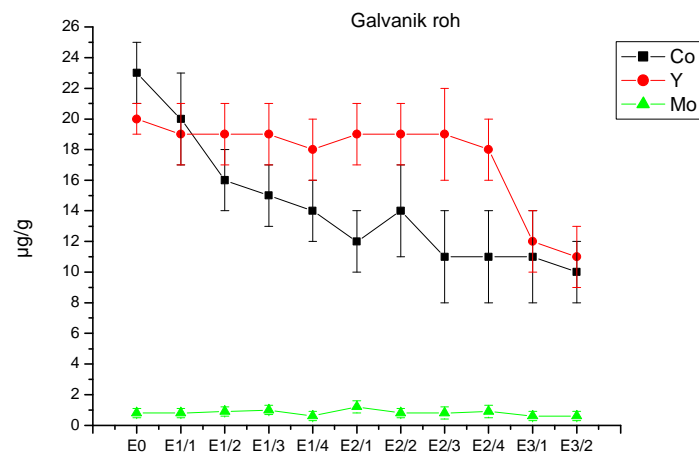
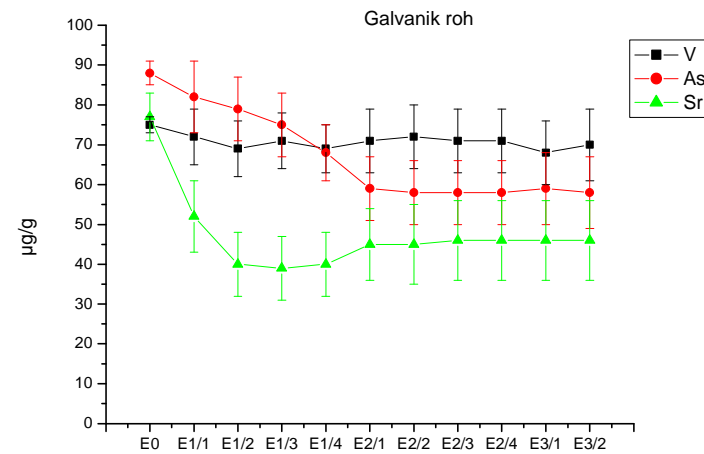
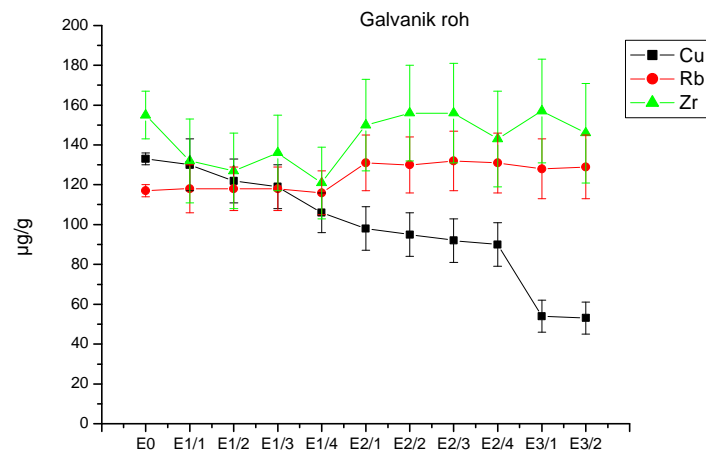
A.8 Extinktionswerte sowie auf die Trockenmasse bezogene Extinktionen und $Q_{4/6}$ -Werte

	Extinktionswerte und Q4/6-Werte							Extinktion bezogen auf die eingesetzte Trockenmasse Boden bzw. Ölschiefer								
	Referenz-Huminsäure				Atterberg-Lsg.			Referenz-Huminsäure				Atterberg-Lsg.				
	0 µg/g	4 µg/g	21 µg/g	176 µg/g	Z	Galv		0 µg/g	4 µg/g	21 µg/g	176 µg/g	Z	Galv			
468 nm	0,0005	0,0238	0,0955	0,7710	0,0078	0,0636		0,00	0,02	0,10	0,77	0,06	1,33			
644 nm	-0,0001	0,0112	0,0246	0,1794	0,0002	0,0098		0,00	0,01	0,02	0,18	0,00	0,20			
Q4/6		2,1	3,9	4,3		6,5										
		1xNaOH, A	1xNaOH, B	2xNaOH, A	2xNaOH, B	1xNaOH, HCl, A	1xNaOH, HCl, B	2xNaOH, HCl, A+B		1xNaOH, A	1xNaOH, B	2xNaOH, A	2xNaOH, B	1xNaOH, HCl, A	1xNaOH, HCl, B	2xNaOH, HCl, A+B
468 nm	GalvR	0,672	0,7079	0,0355	0,0366	0,0961	0,1088	0,004	GalvR	17,27	18,27	0,91	0,94	2,97	3,47	0,14
644 nm		0,0963	0,1093	0,0069	0,0073	0,0108	0,0108	-0,0005		2,47	2,82	0,18	0,19	0,33	0,34	-0,02
Q4/6		7,0	6,5	5,1	5,0	8,9	10,1									
468 nm	GalvG neu	0,7932	0,8021	0,0408	0,054	0,1097	0,1132	0,0045	GalvG neu	20,10	20,33	1,03	1,37	3,57	3,50	0,14
644 nm		0,1121	0,1119	0,005	0,008	0,0122	0,0104	0,0007		2,84	2,84	0,13	0,20	0,40	0,32	0,02
Q4/6		7,1	7,2			9,0	10,9									
468 nm	GalvT	0,7851	0,7664	0,0189	0,0207	0,1286	0,1177	0,0003	GalvT	40,54	40,05	0,98	1,08	7,81	7,22	0,02
644 nm		0,1227	0,1174	0,0032	0,0051	0,0132	0,0145	0,0003		6,34	6,13	0,17	0,27	0,80	0,89	0,02
Q4/6		6,4	6,5		4,1	9,7	8,1									
468 nm	JCv	0,0095	0,0082			0,0053	0,005		JCv	0,24	0,21			0,19	0,16	
644 nm		0,0031	0,0035			0,0012	0,0016			0,08	0,09			0,04	0,05	
Q4/6																
468 nm	ZR	0,0085	0,006			0,0003	0,001		ZR	0,21	0,15			0,01	0,03	
644 nm		0,0005	0,0002			0,0006	-0,0007			0,01	0,01			0,02	-0,02	
Q4/6																
		GALVRn	GALVGn	GALVT	ZR	ZG	ZT	JCV		GALVRn	GALVGn	GALVT	ZR	ZG	ZT	JCV
468 nm	E1/1	0,0193	0,0152	0,009	0,0064	0,0191	0,0051	0,0348	E1/1	0,39	0,30	0,35	0,13	0,38	0,10	0,70
644 nm		0,0066	0,0055	0,004	0,003	0,0086	0,0029	0,0186		0,13	0,11	0,15	0,06	0,17	0,06	0,37
Q4/6		2,9	2,8			2,2		1,9								
468 nm	E1/2	0,0079	0,0532	0,014				0,0243	E1/2	0,16	1,06	0,56				0,49
644 nm		0,0062	0,0474	0,004				0,0129		0,12	0,95	0,17				0,26
Q4/6			1,1	3,4				1,9								
468 nm	E1/3	0,0084	0,0146	fehlt				0,0065	E1/3	0,17	0,29					0,13
644 nm		0,0043	0,0087	fehlt				0,0026		0,09	0,17					0,05
Q4/6			1,7													
468 nm	E1/4	0,0286	0,0174					0,0341	E1/4	0,57	0,35					0,68
644 nm		0,0055	0,0073					0,0225		0,11	0,15					0,45
Q4/6		5,2	2,4					1,5								
468 nm	E2/1	0,0434	0,0395	0,0841				0,0067	E2/1	0,87	0,79	3,37				0,13
644 nm		0,0180	0,0131	0,010				0,0082		0,36	0,26	0,41				0,16
Q4/6		2,4	3,0	8,2												
468 nm	E2/2	0,0219	0,0164					0,012	E2/2	0,44	0,33					0,24
644 nm		0,0086	0,0006					0,0144		0,17	0,01					0,29
Q4/6		2,5						0,8								
468 nm	E2/3	0,0201							E2/3	0,40						
644 nm		0,0070								0,14						
Q4/6		2,9														
468 nm	E2/4	0,0788							E2/4	1,58						
644 nm		0,0281								0,56						
Q4/6		2,8														
468 nm	E3/1	0,0256	0,0000	0,0194	0,0193	0,0173	0,0066	0,0421	E3/1	0,66	0,00	1,00	0,50	0,45	0,17	1,09
644 nm		0,0272	-0,0023	0,0119	-0,0011	0,0000	0,0105	0,0084		0,70	-0,06	0,62	-0,03	0,00	0,27	0,22
Q4/6		0,9		1,6				5,0								
468 nm	E3/2							0,0152	E3/2							0,39
644 nm								0,0034								0,09
Q4/6																

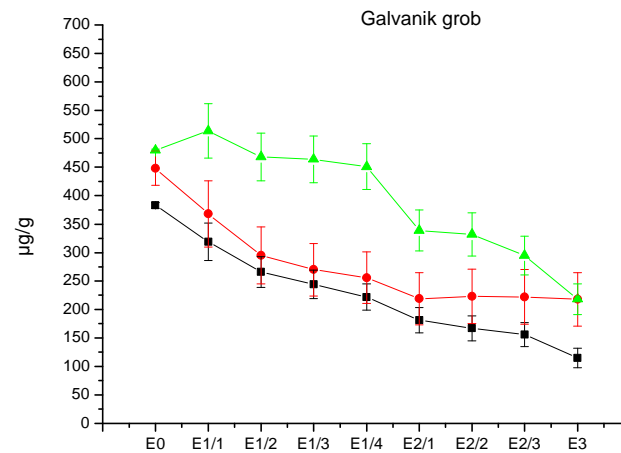
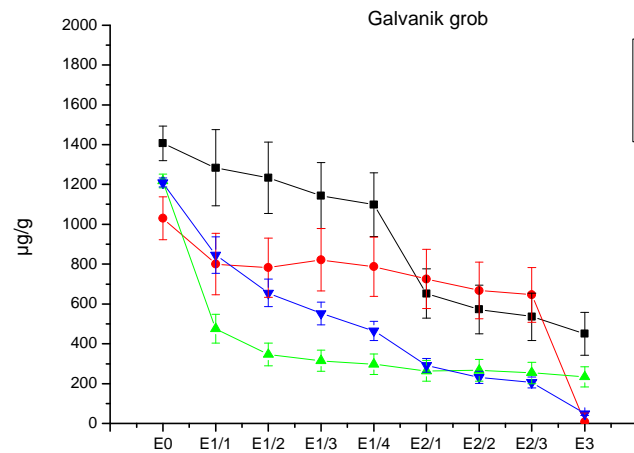
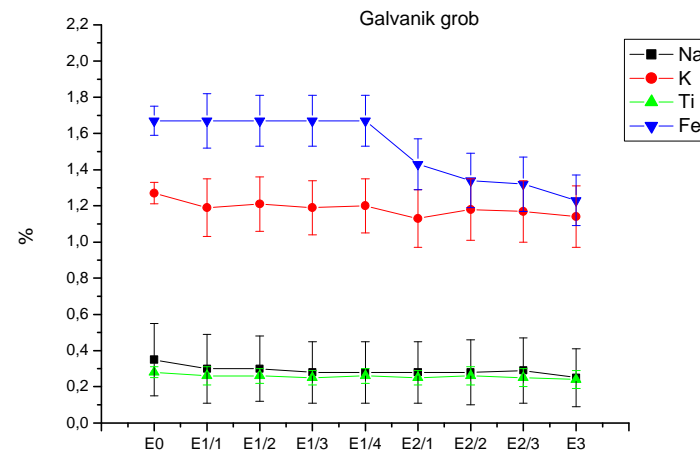
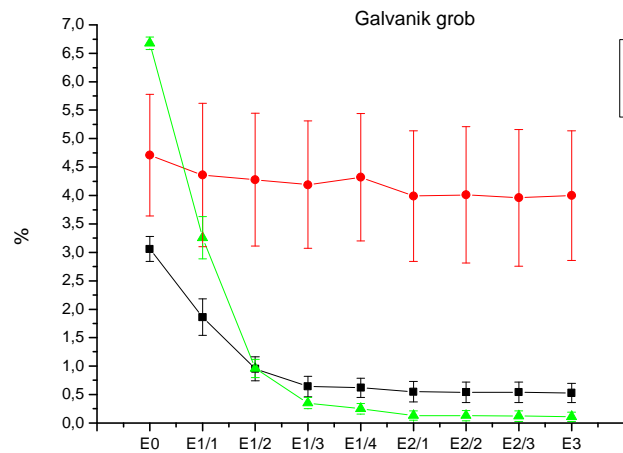
Anhang A.9



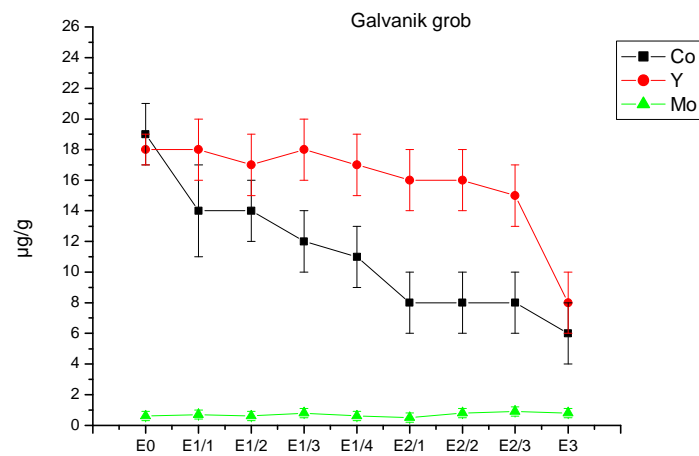
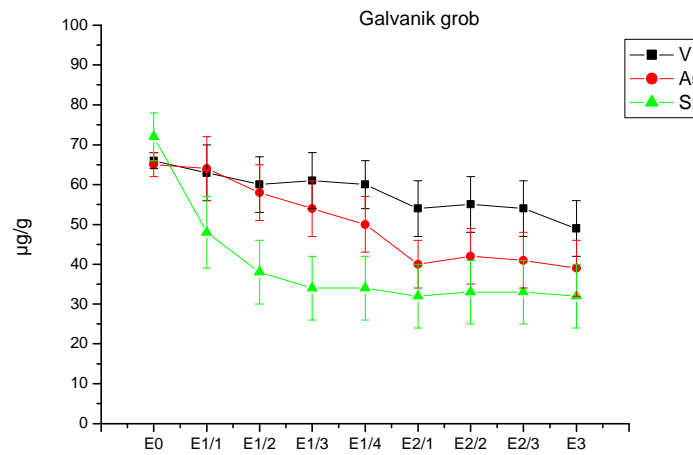
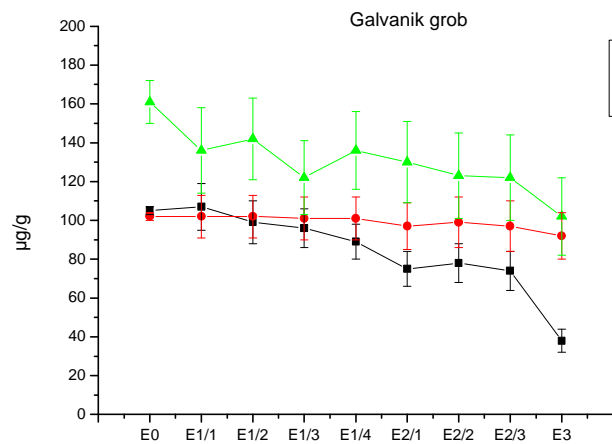
A.9 1: Extraktionsverlauf für **GalvR** für die Extraktion E1/4E2/4E3/2. Elemente Mg, Al, Ca (o.l.), Na, K, Ti, Fe (o.r.), P, S, Mn, Ni (u.l.) und Zn, Ba, Pb (u.r.)



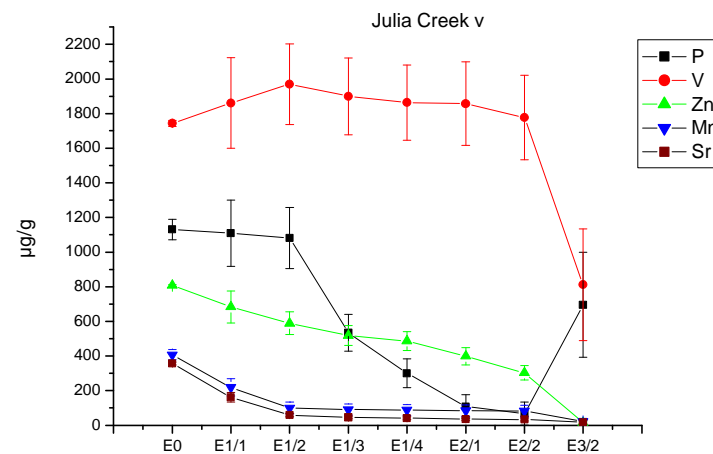
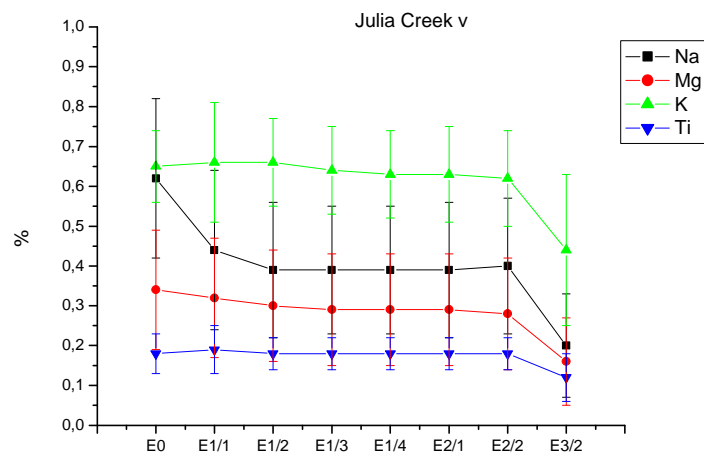
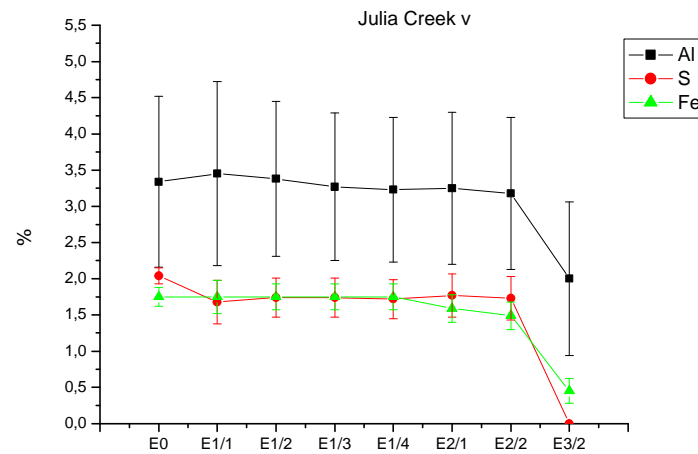
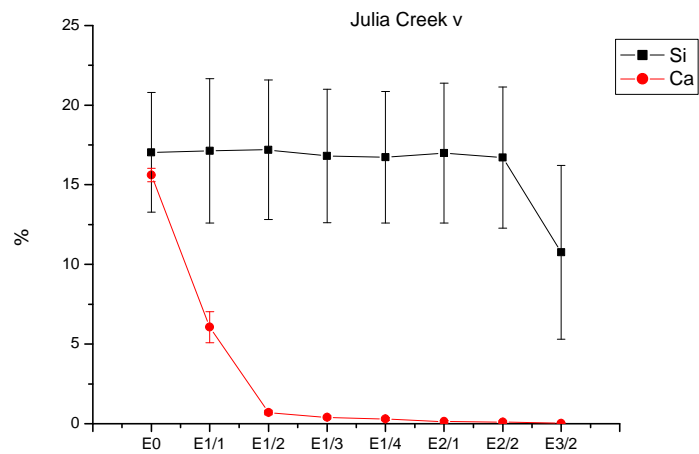
A.9 2: Extraktionsverlauf für **GalvR** für die Extraktion E1/4E2/4E3/2. Elemente Cu, Rb, Zr (o.l.), V, As, Sr (o.r.) und Co, Y, Mo (u.l.).



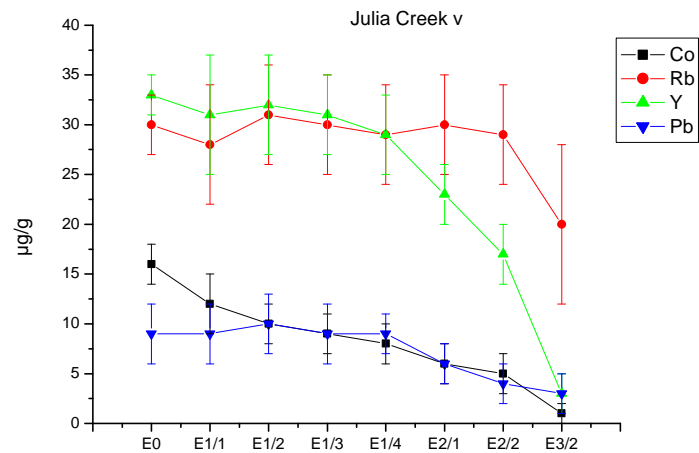
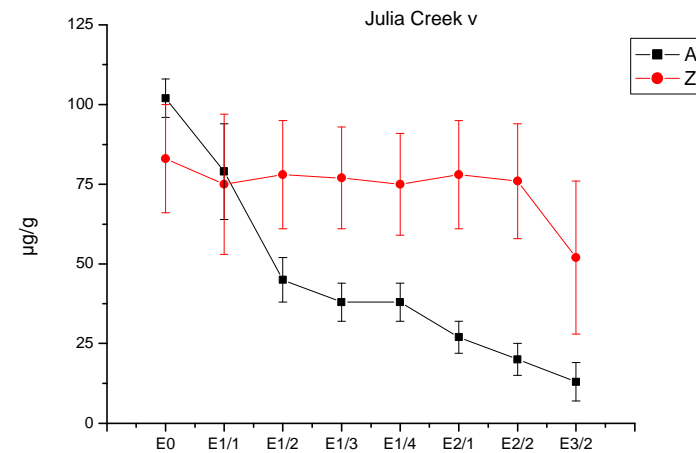
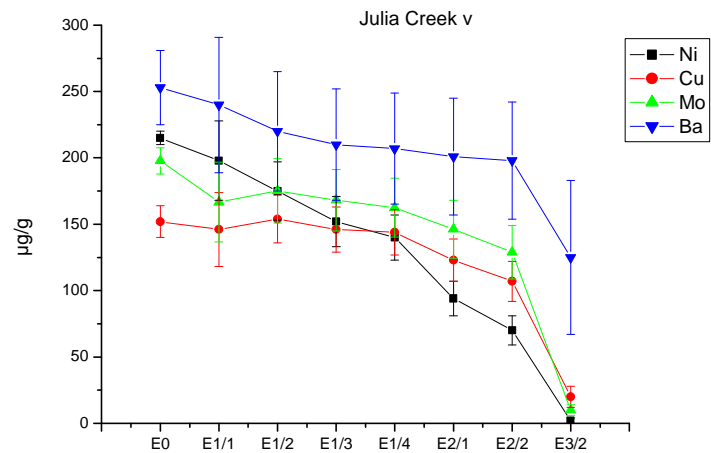
A.9 3: Extraktionsverlauf für **GalvG** für die Extraktion E1/4E2/3E3. Elemente Mg, Al, Ca (o.l.), Na, K, Ti, Fe (o.r.), P, S, Mn, Ni (u.l.) und Zn, Ba, Pb (u.r.)



A.9 4: Extraktionsverlauf für **GalvG** für die Extraktion E1/4E2/3E3. Elemente Cu, Rb, Zr (o.l.), V, As, Sr (o.r.) und Co, Y, Mo (u.l.).

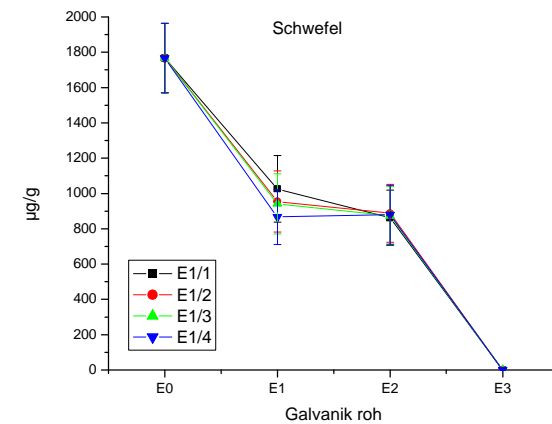
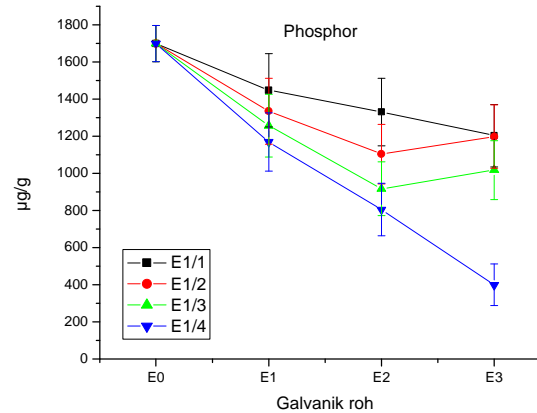
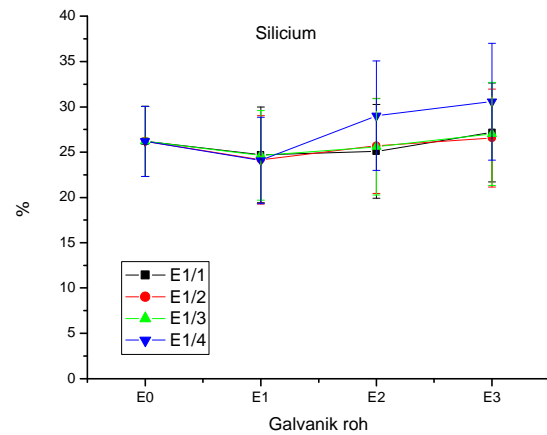
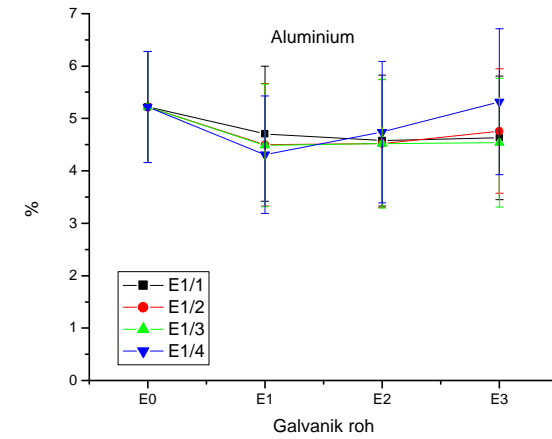
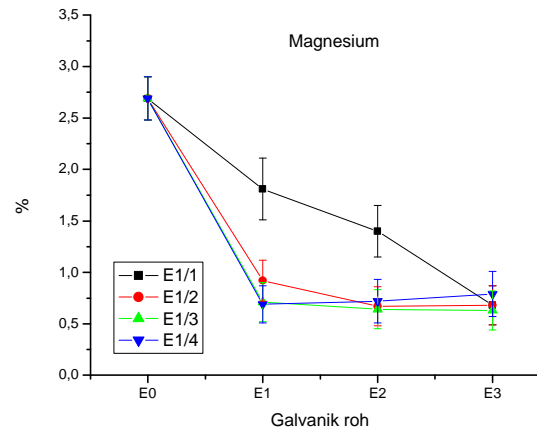
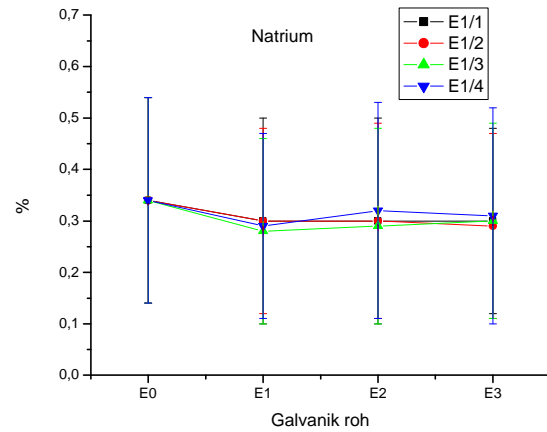


A.9 5: Extraktionsverlauf für JCv für die Extraktion E1/4E2/2E3. Elemente Si, Ca (o.l.), Al, S, Fe (o.r.), Na, Mg, K, Ti (u.l.) und P,V, Mn, Sr und Zn (u.r.).

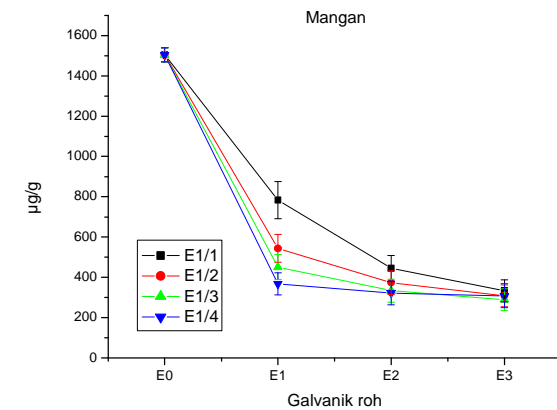
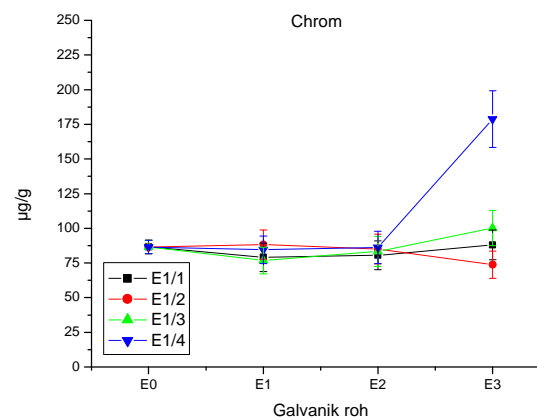
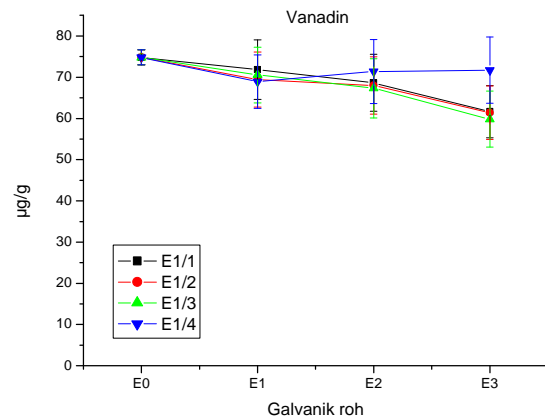
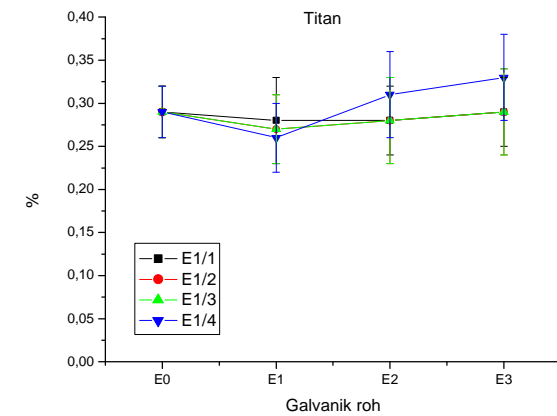
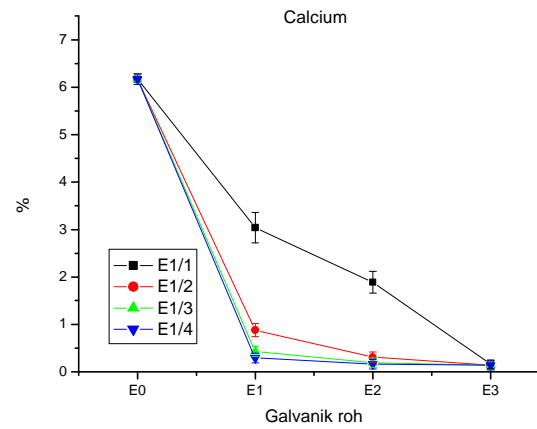
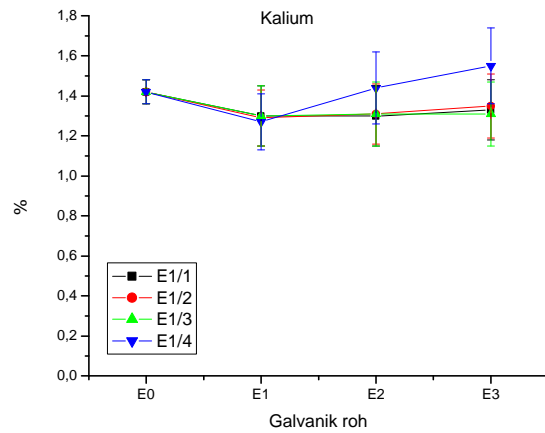


A.9 6: Extraktionsverlauf für JCv für die Extraktion E1/4E2/2E3. Elemente Ni, Cu, Mo, Ba (o.l.), As, Zr (o.r.) und Co, Rb, Y, Pb (u.l.).

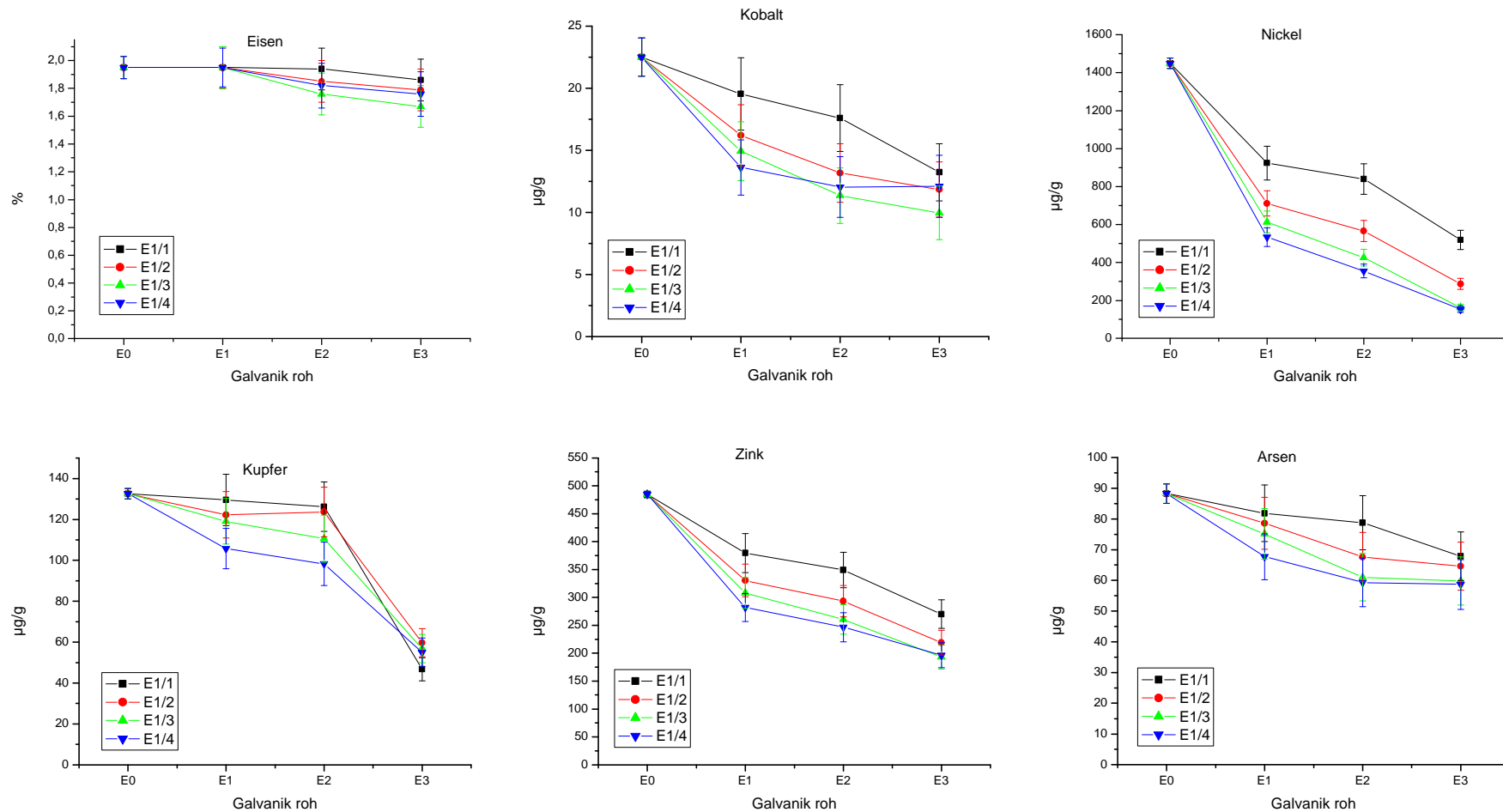
Anhang A.10



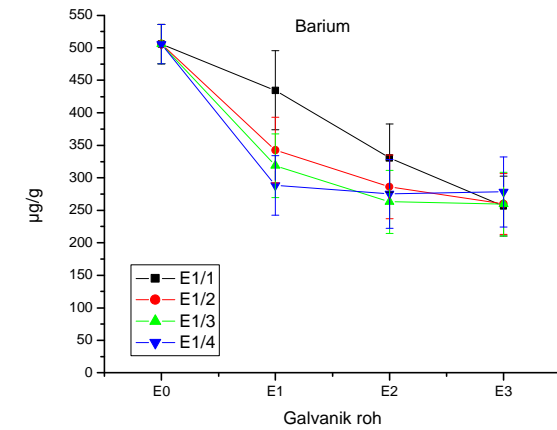
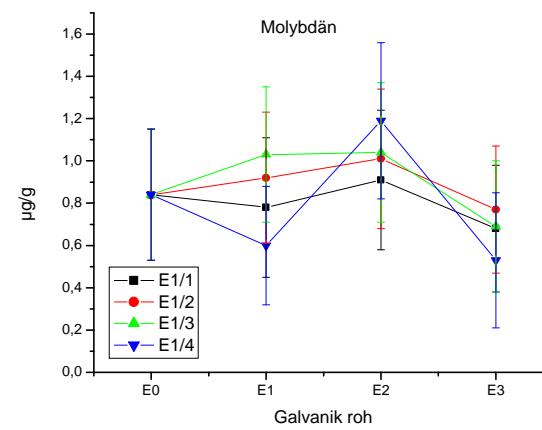
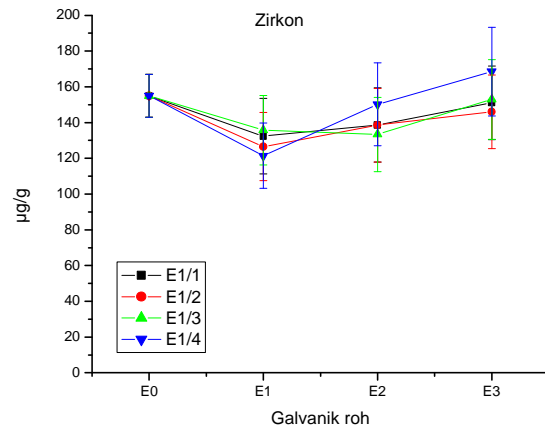
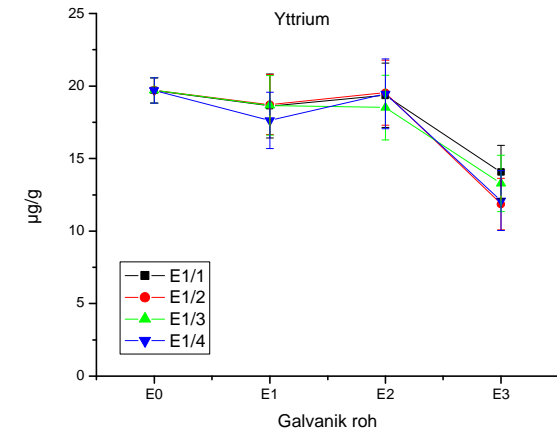
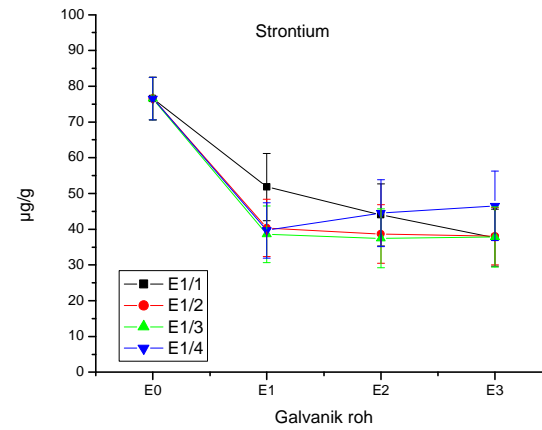
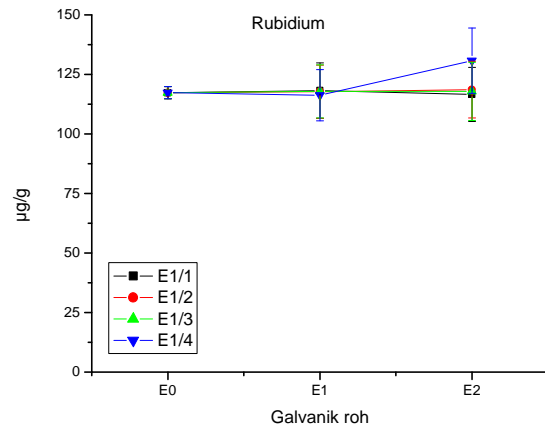
A.10 1: Auswirkungen der Mehrfachextraktionen mit Essigsäure (E1) auf die Gehalte der Elemente Na, Mg, Al, Si, P und S im **GalvR**-Boden.



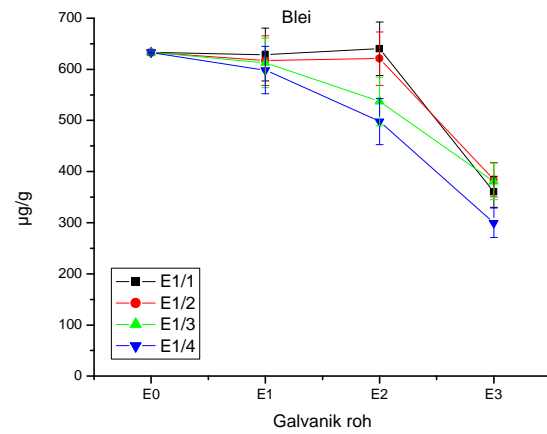
A.10 2: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Essigsäure (E1) auf die Gehalte der Elemente K, Ca, Ti, V, Cr und Mn im **GalvR**-Boden.



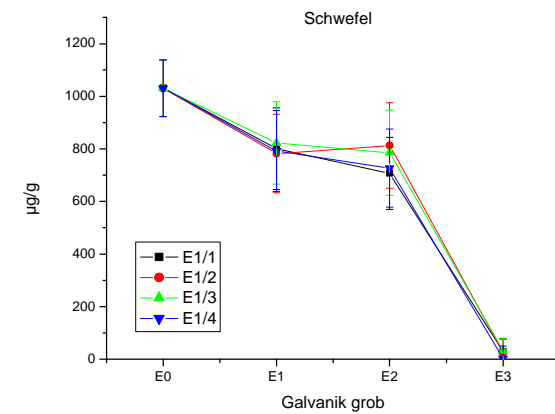
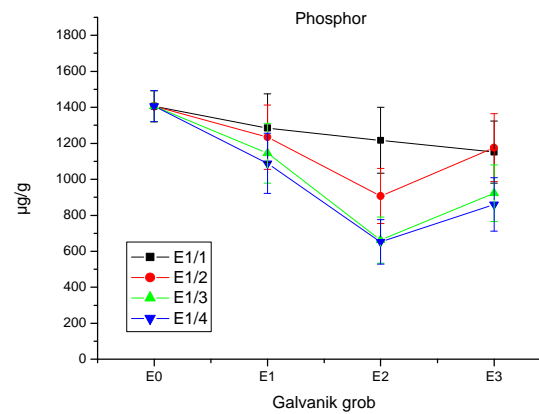
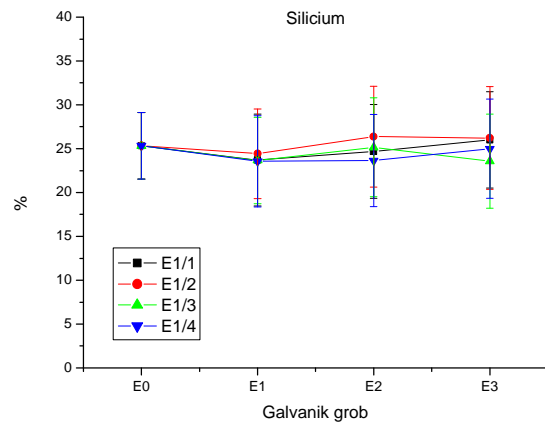
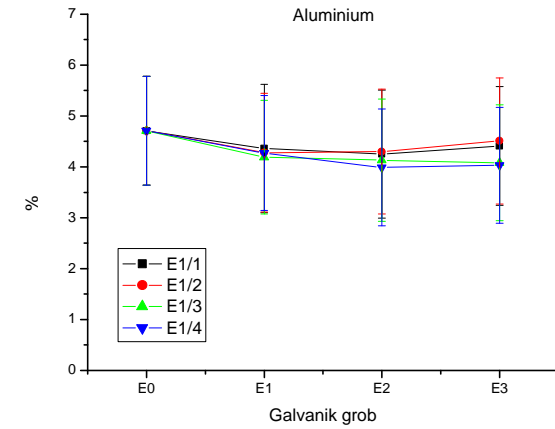
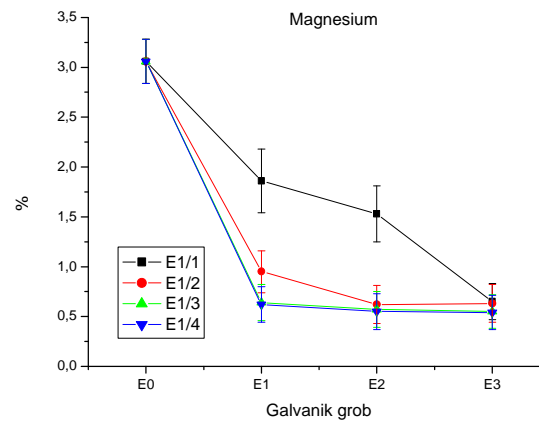
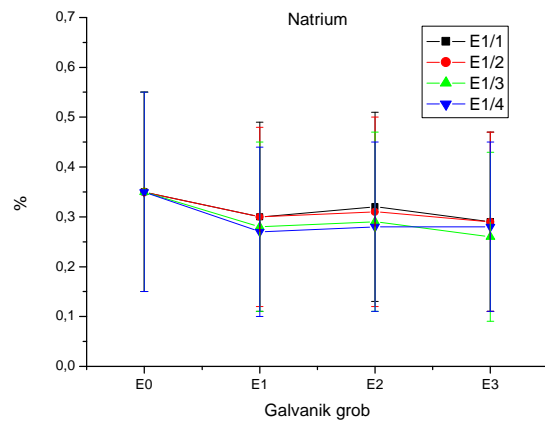
A.10 3: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Essigsäure (E1) auf die Gehalte der Elemente Fe, Co, Ni, Cu, Zn und As im **GalvR**-Boden.



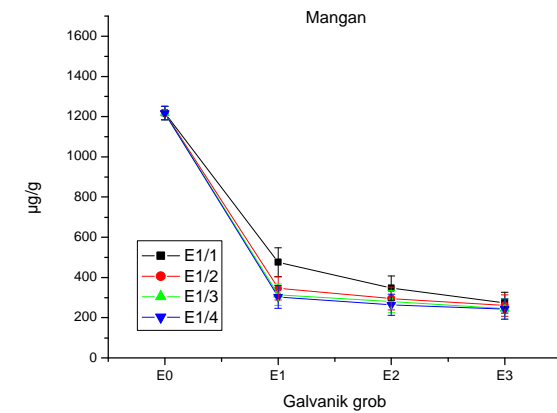
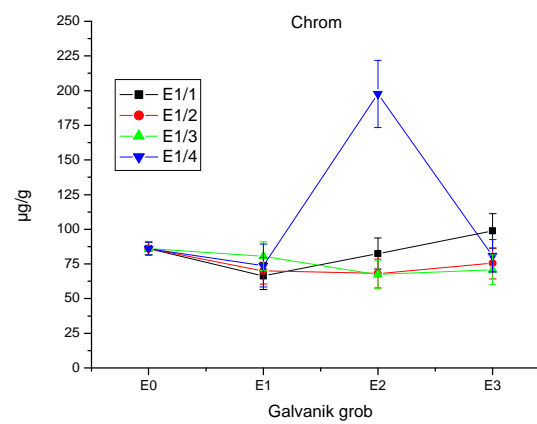
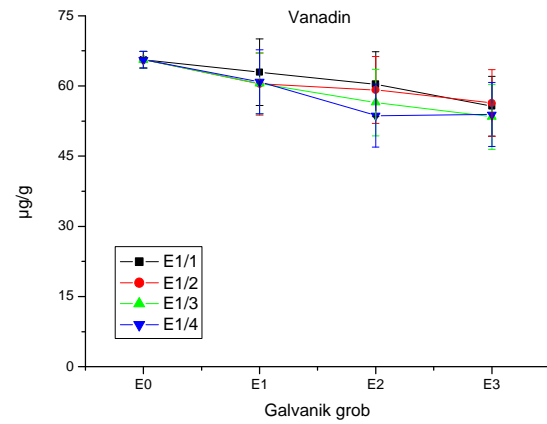
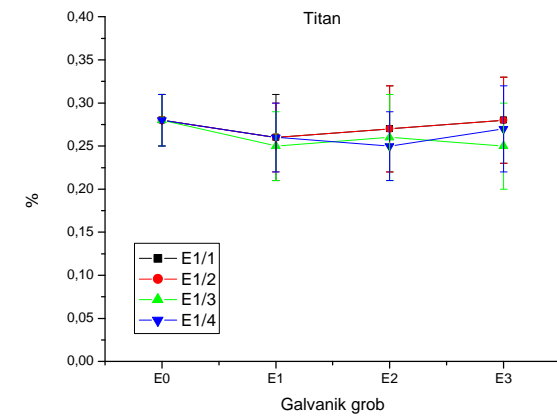
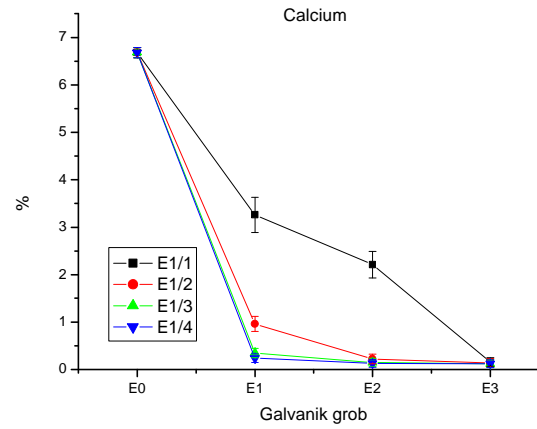
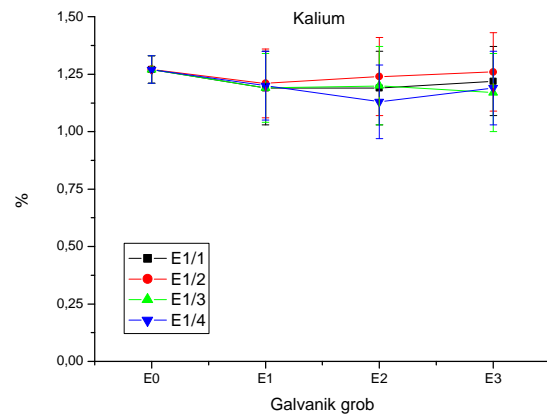
A.10 4: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Essigsäure (E1) auf die Gehalte der Elemente Rb, Sr, Y, Zr, Mo und Ba im **GalvR**-Boden.



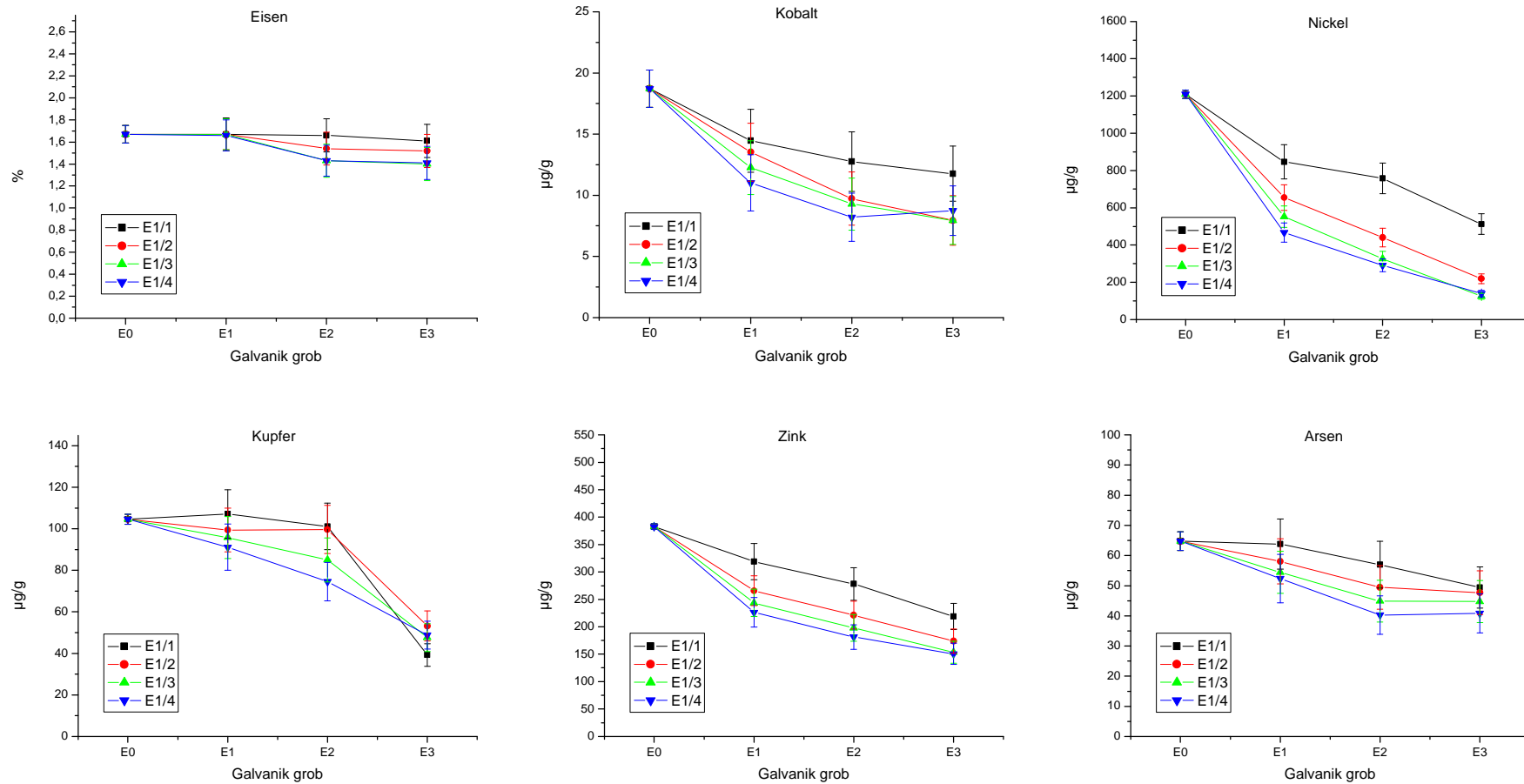
A.10 5: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Essigsäure (E1) auf den Pb-Gehalt im **GalvR**-Boden.



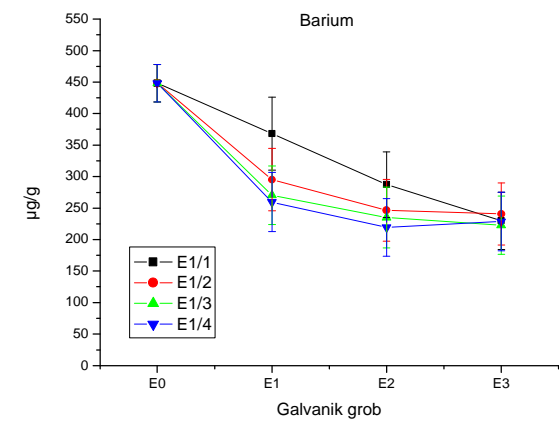
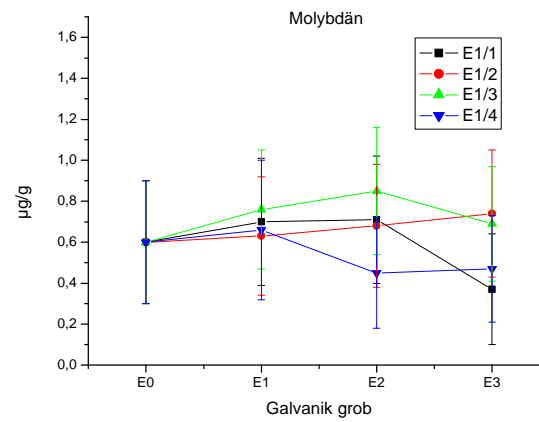
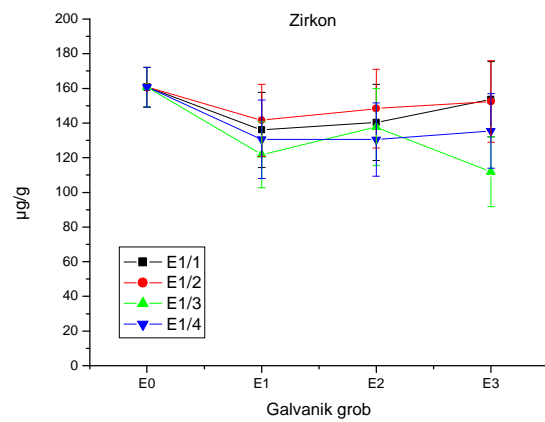
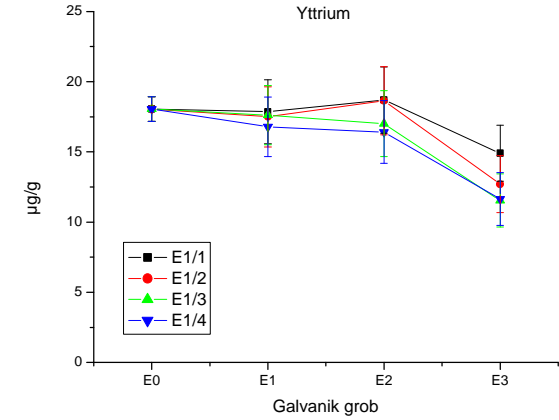
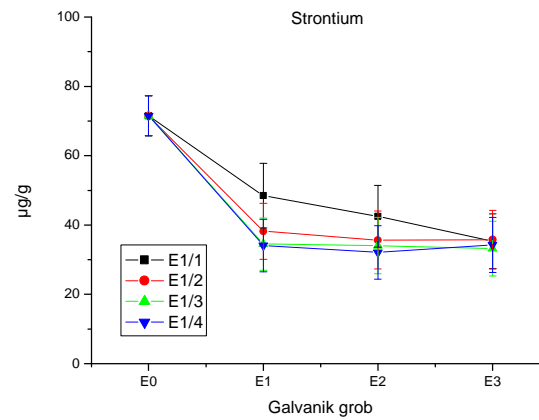
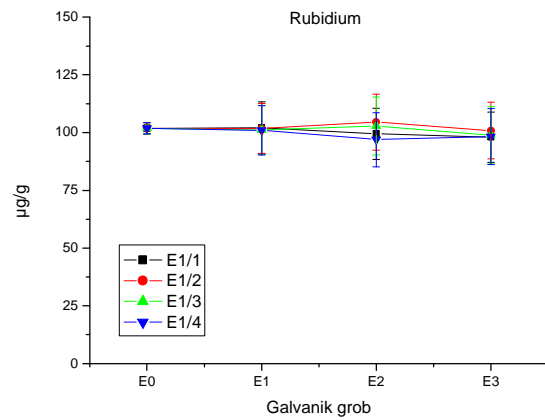
A.10 6: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Essigsäure (E1) auf die Gehalte der Elemente Na, Mg, Al, Si, P und S im **GalvG**-Boden (alt).



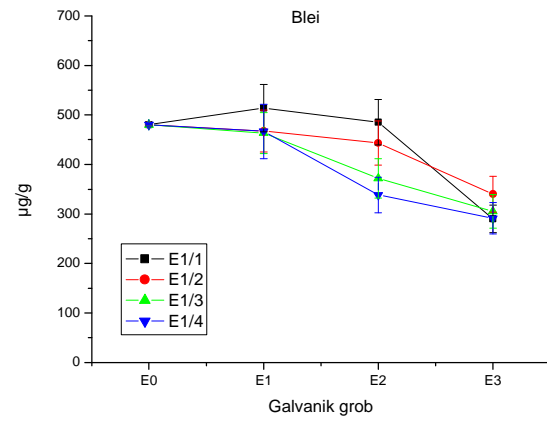
A.10 7: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Essigsäure (E1) auf die Gehalte der Elemente K, Ca, Ti, V, Cr und Mn im **GalvG**-Boden (alt).



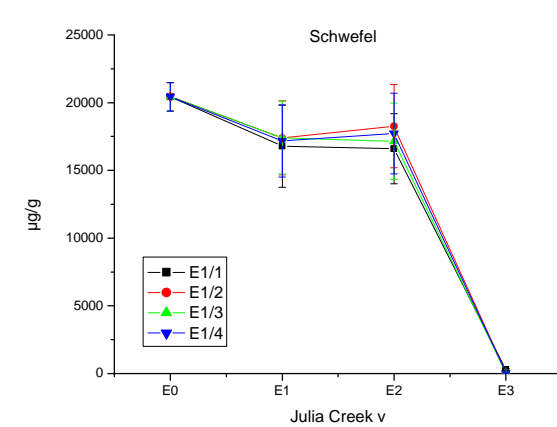
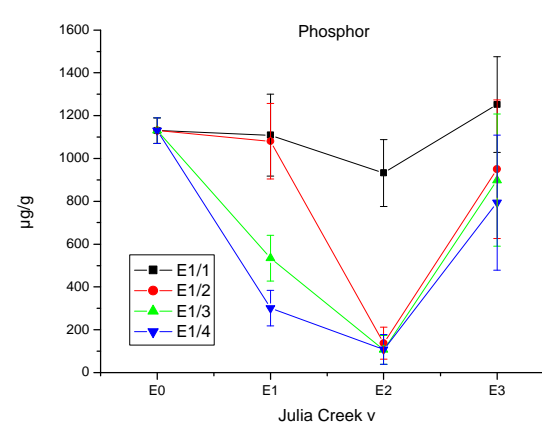
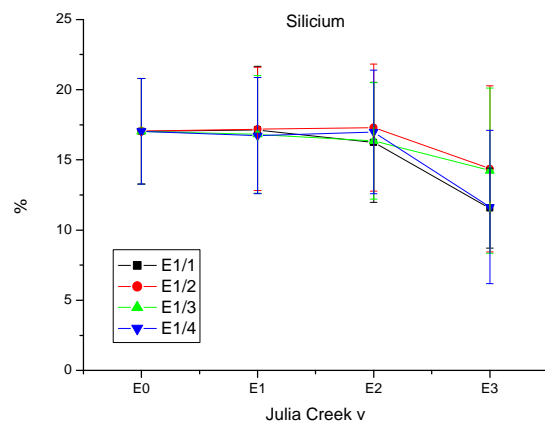
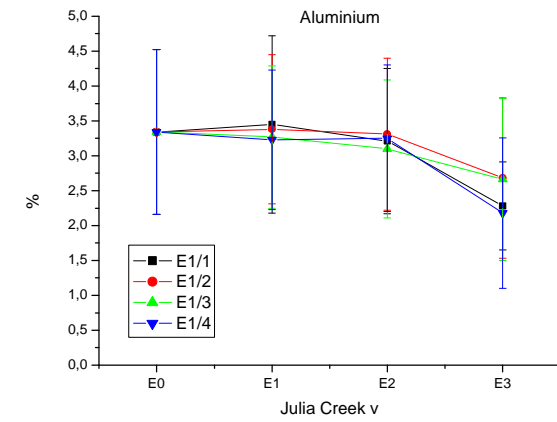
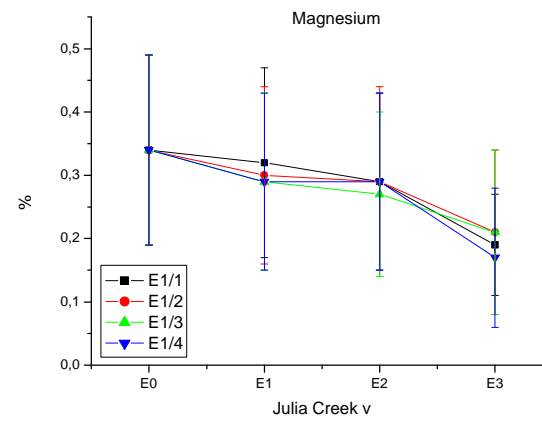
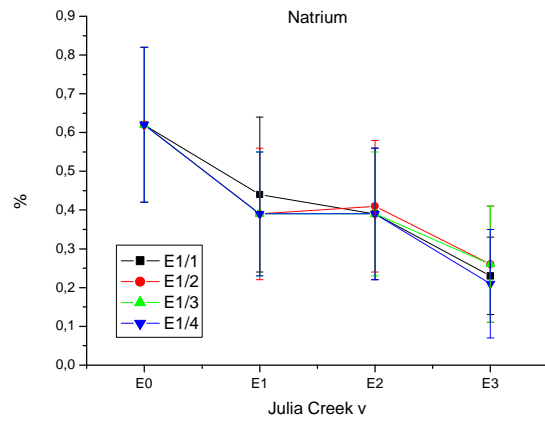
A.10 8: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Essigsäure (E1) auf die Gehalte der Elemente Fe, Co, Ni, Cu, Zn und As im **GalvG**-Boden (alt).



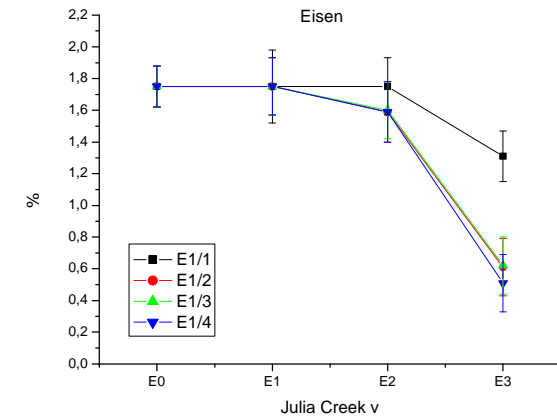
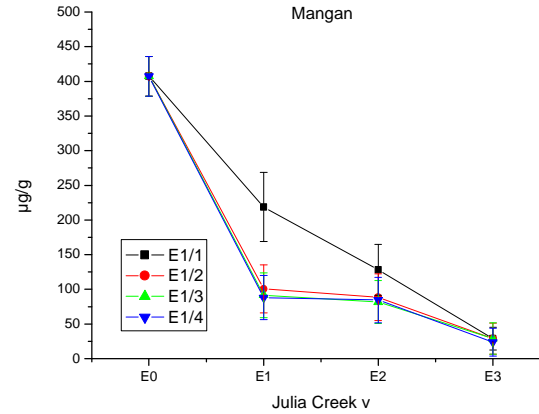
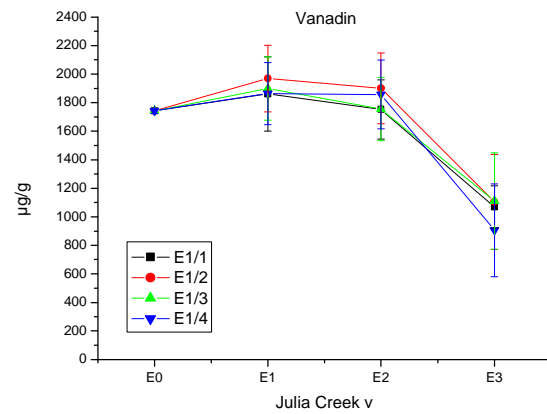
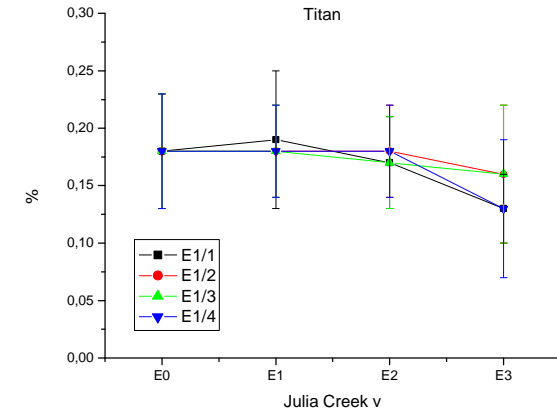
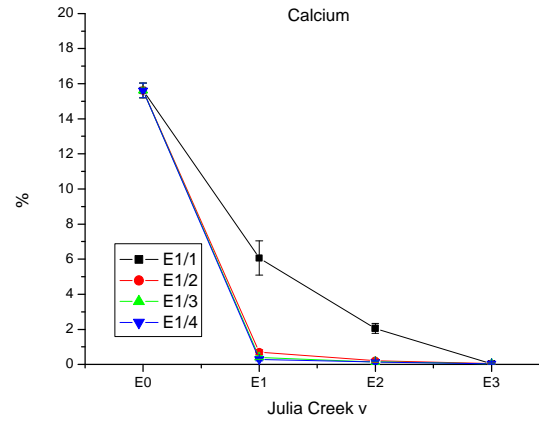
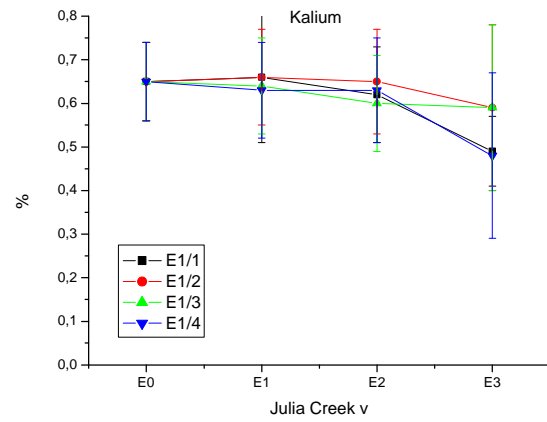
A.10 9: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Essigsäure (E1) auf die Gehalte der Elemente Rb, Sr, Y, Zr, Mo und Ba im **GalvG**-Boden (alt).



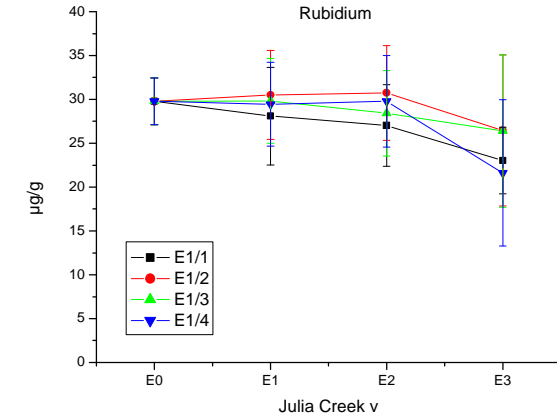
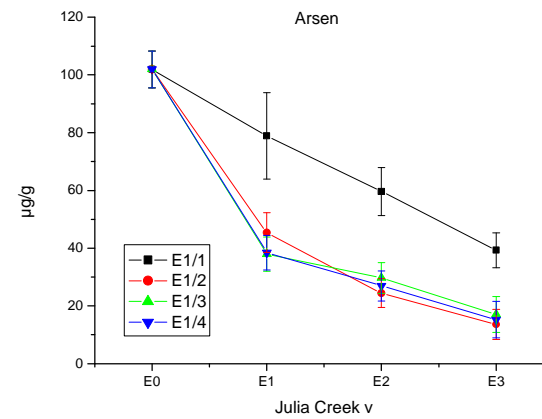
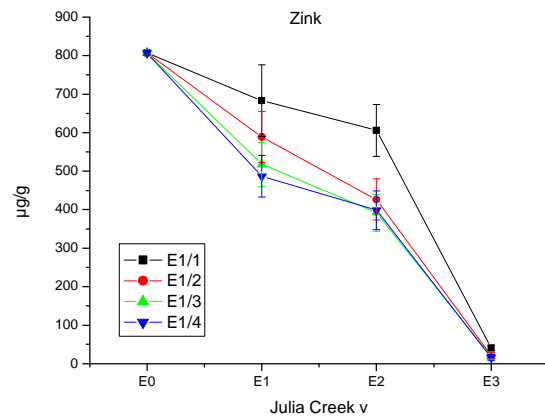
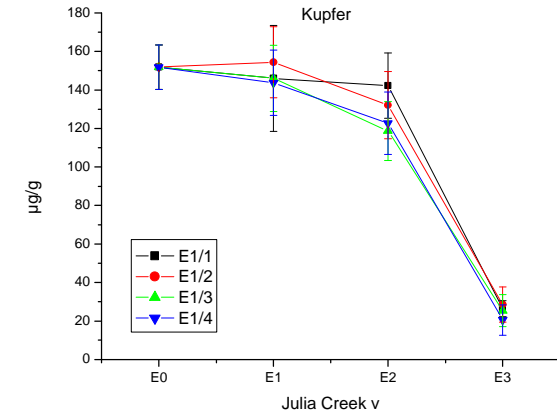
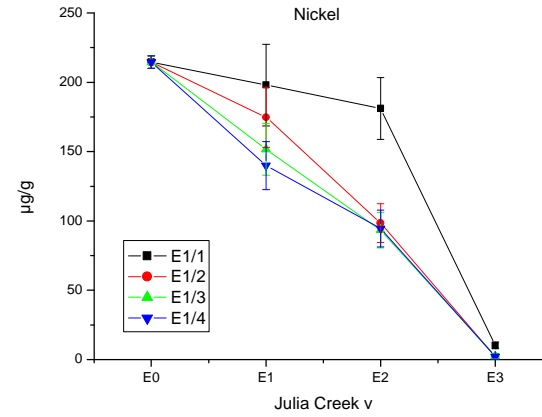
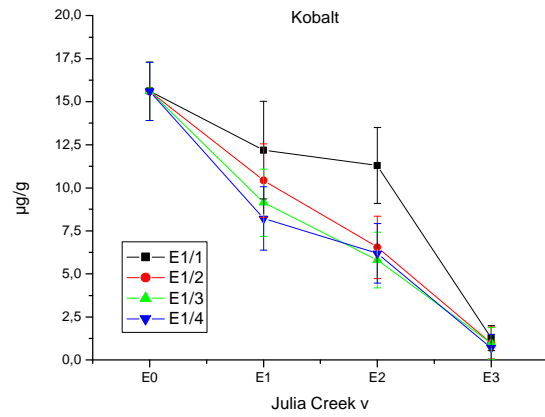
A.10 10: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Essigsäure (E1) auf den Pb-Gehalt im **GalvG**-Boden (alt).



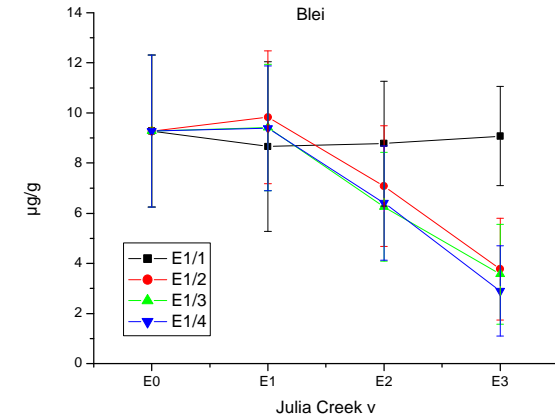
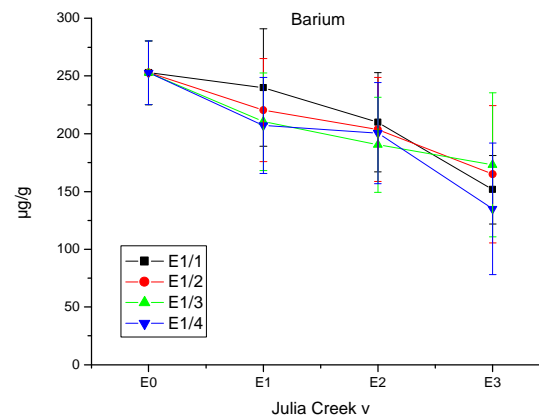
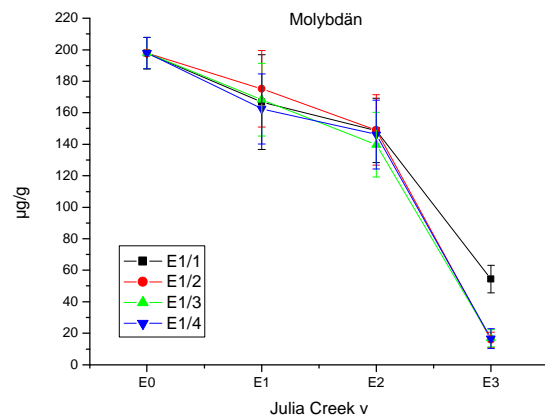
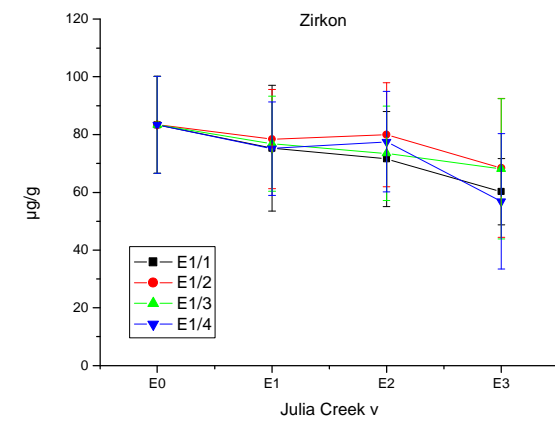
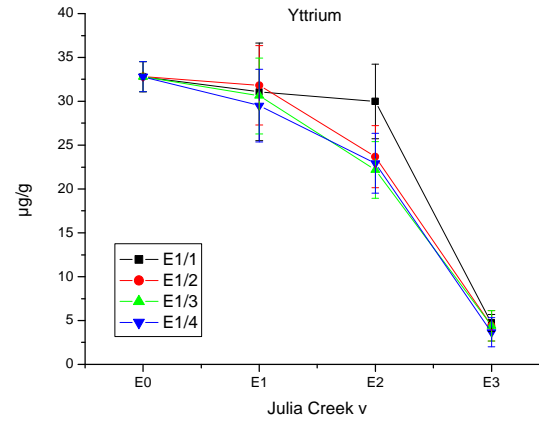
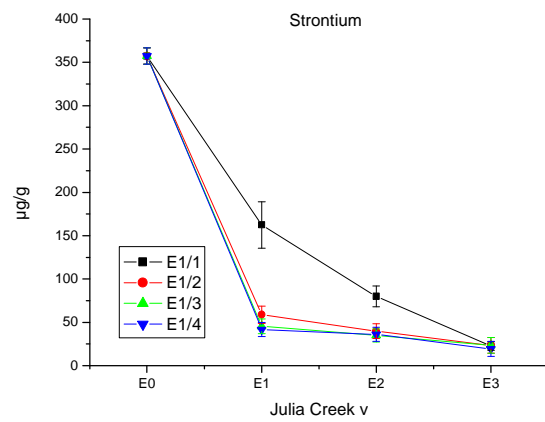
A.10 11: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Essigsäure (E1) auf die Gehalte der Elemente Na, Mg, Al, Si, P und S im **JCv**-Ölschiefer.



A.10 12: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Essigsäure (E1) auf die Gehalte der Elemente NaK,Ca, Ti, V, Mn und Fe im **JCv**-Ölschiefer.

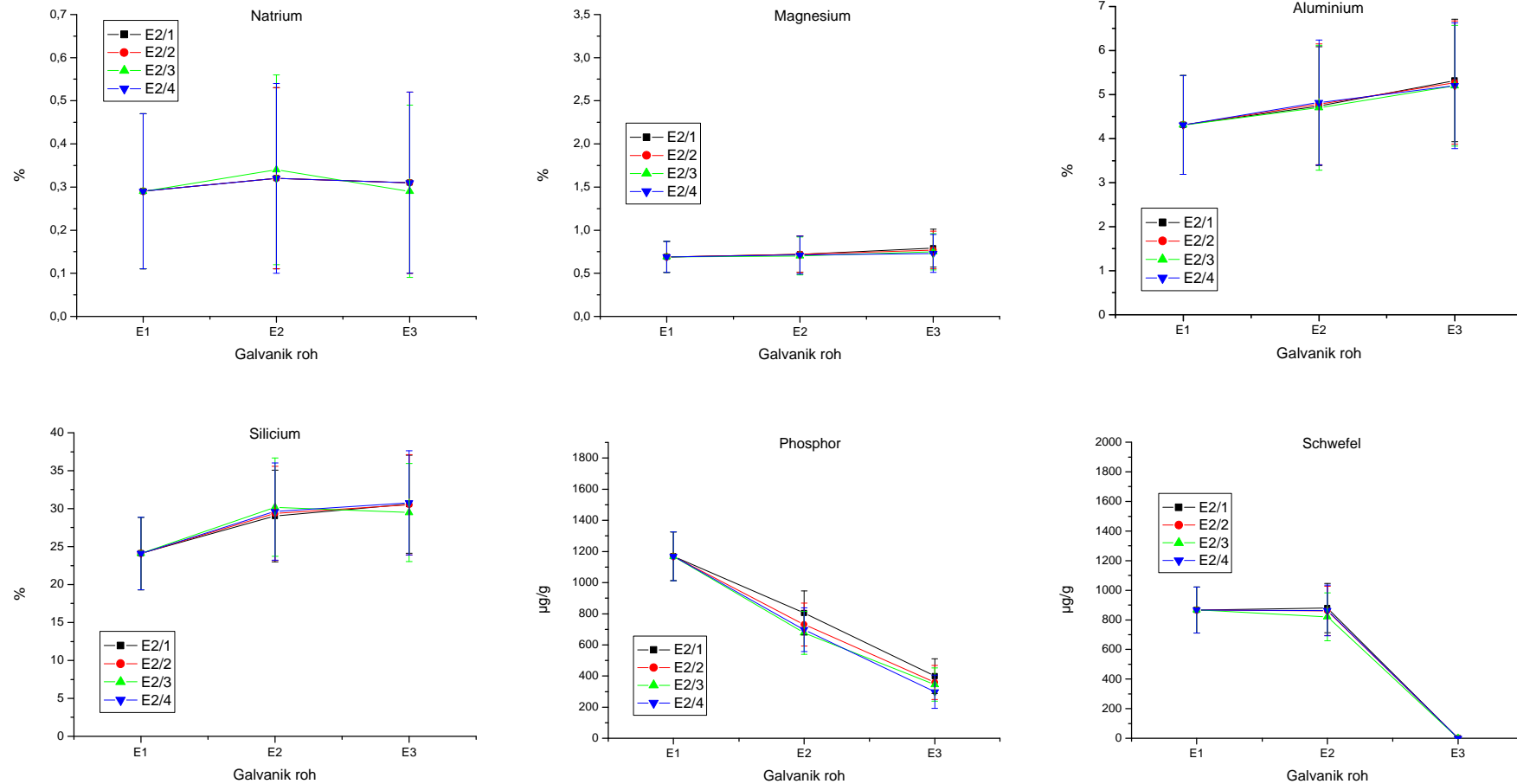


A.10 13: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Essigsäure (E1) auf die Gehalte der Elemente Co, Ni, Cu, Zn, As und Rb im JCv-Ölschiefer.

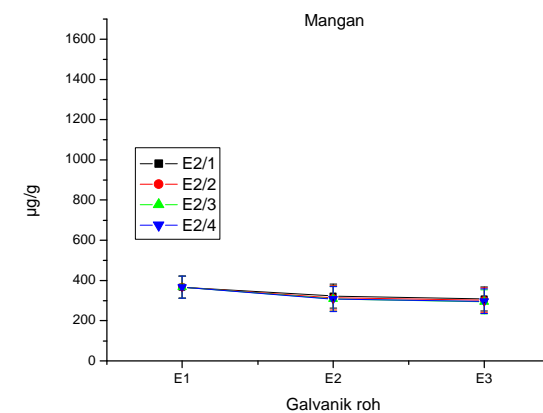
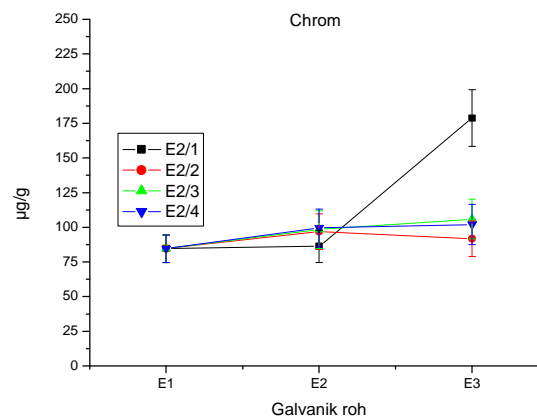
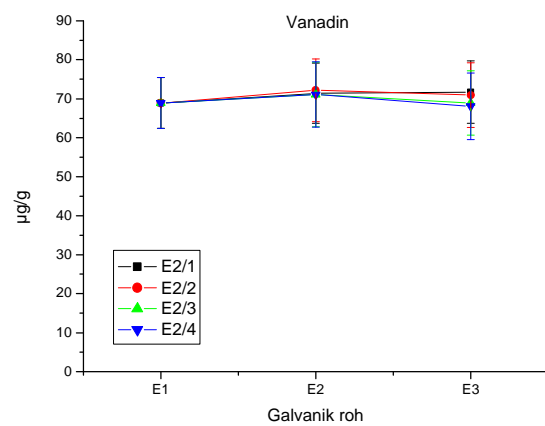
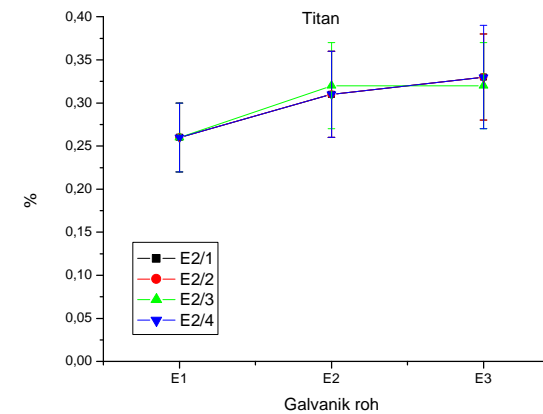
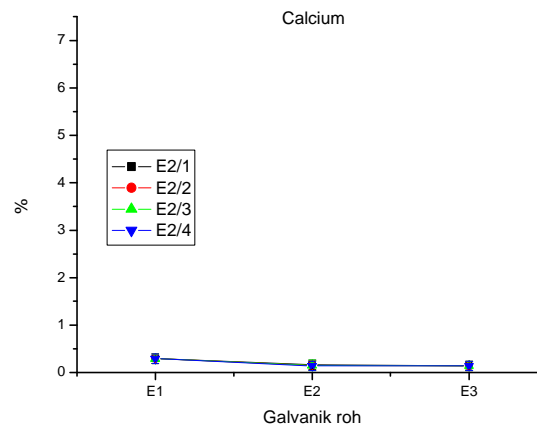
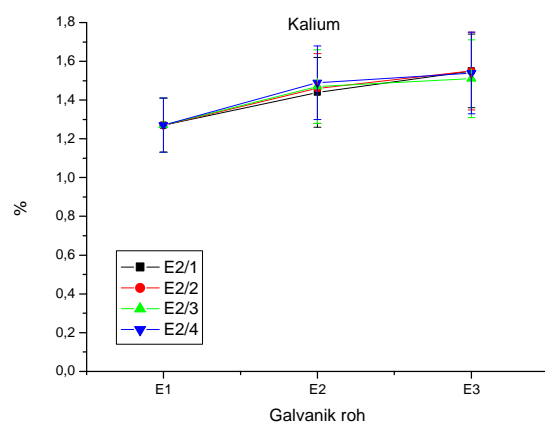


A.10 14: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Essigsäure (E1) auf die Gehalte der Elemente Sr, Y, Zr, Mo, Ba und Pb im JCv-Ölschiefer.

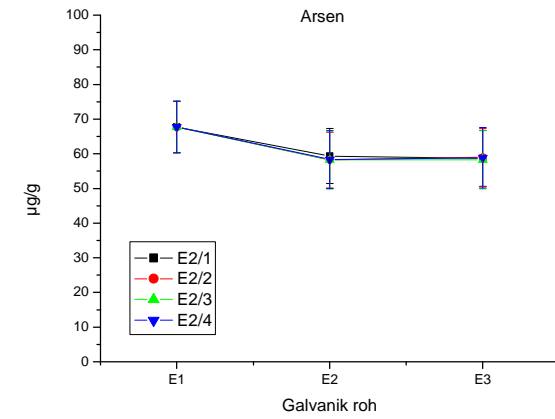
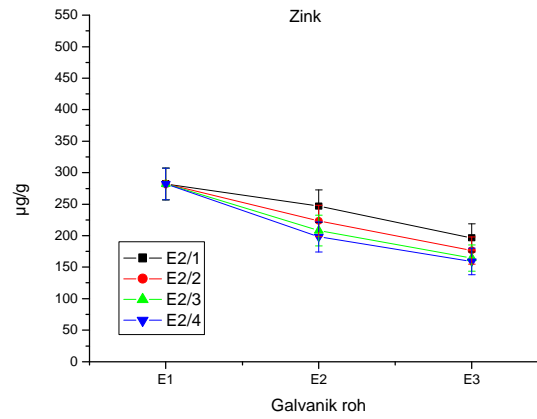
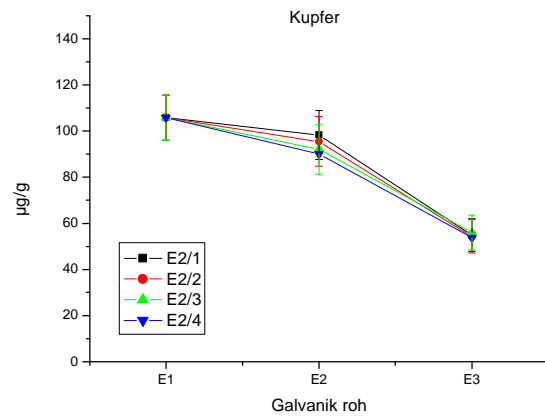
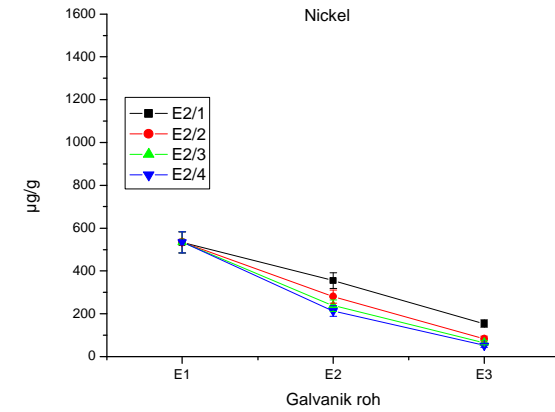
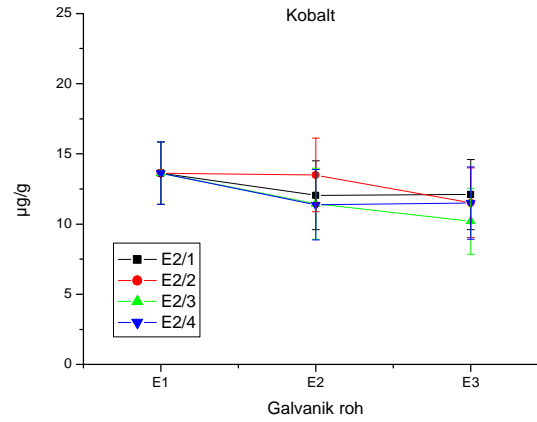
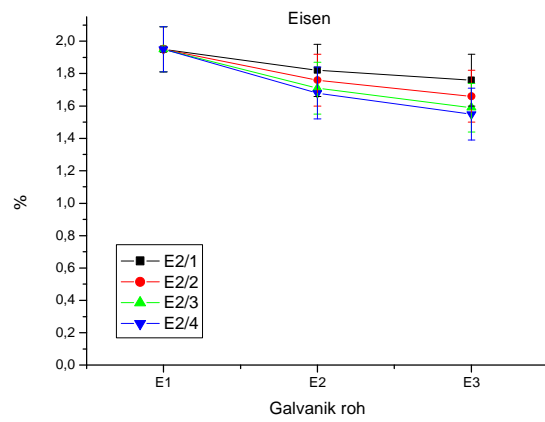
Anhang A.11



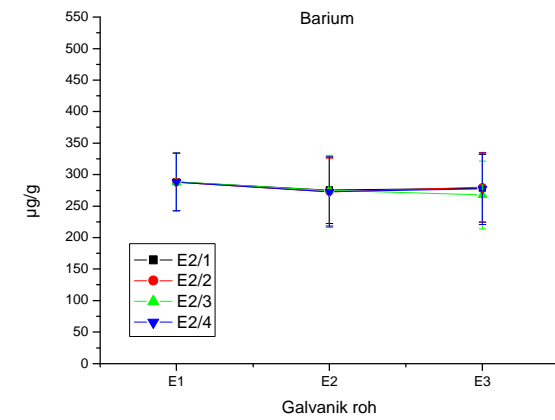
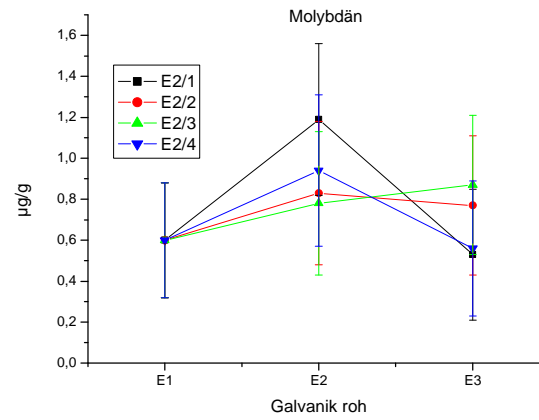
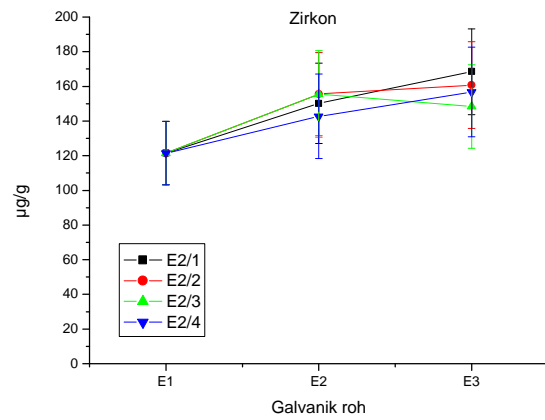
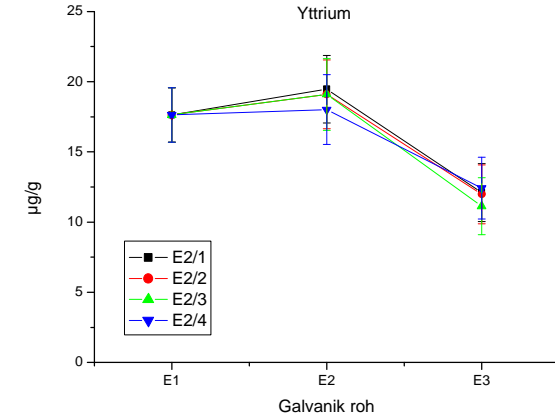
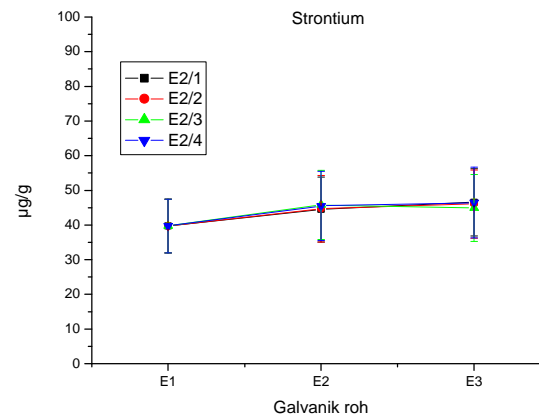
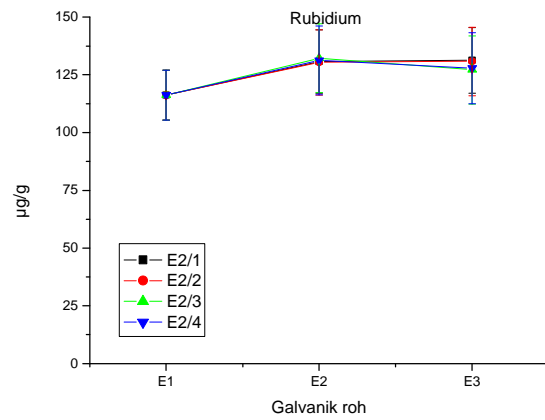
A.11 1: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Hydroxylaminhydrochlorid (E2) auf die Gehalte der Elemente Na, Mg, Al, Si, P und S im **GalvR**-Boden.



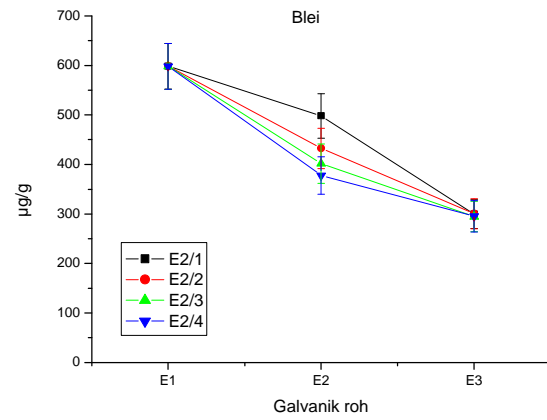
A.11 2: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Hydroxylaminhydrochlorid (E2) auf die Gehalte der Elemente K, Ca, Ti, V, Cr und Mn im **GalvR**-Boden.



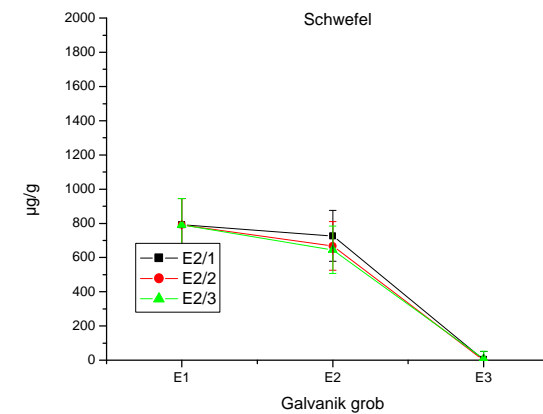
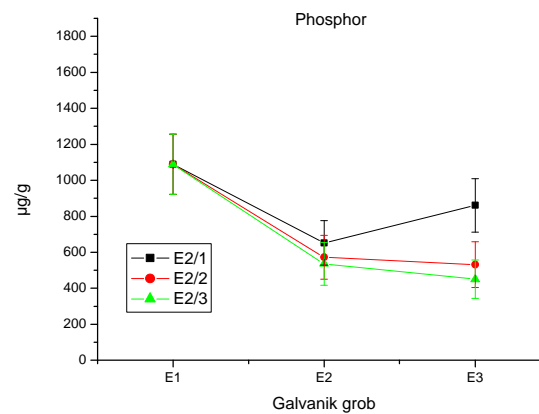
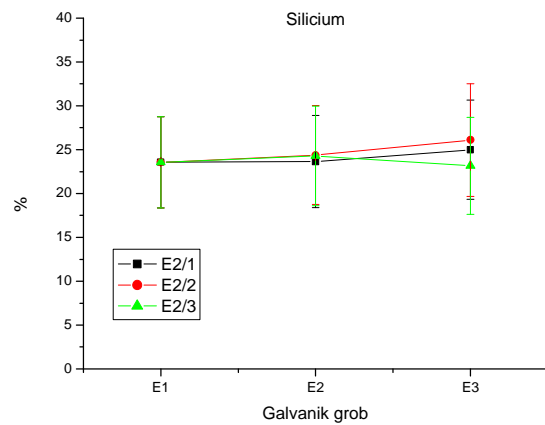
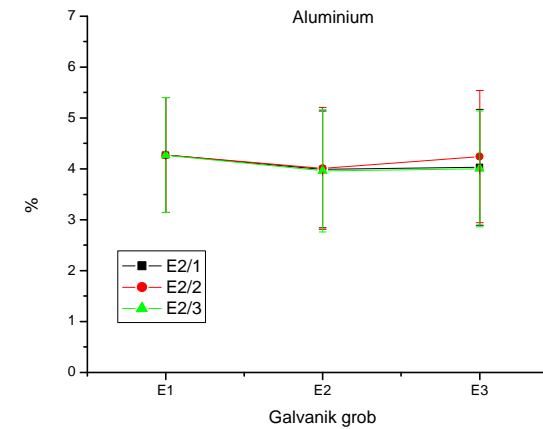
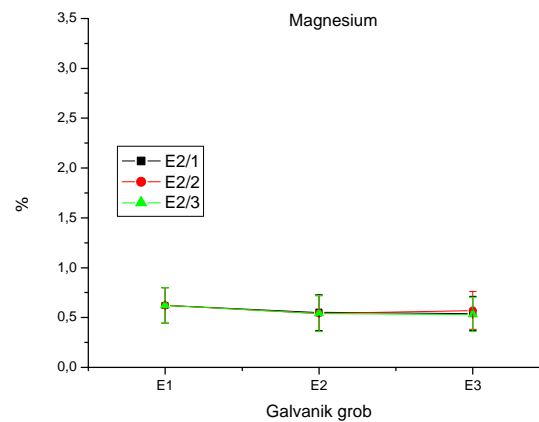
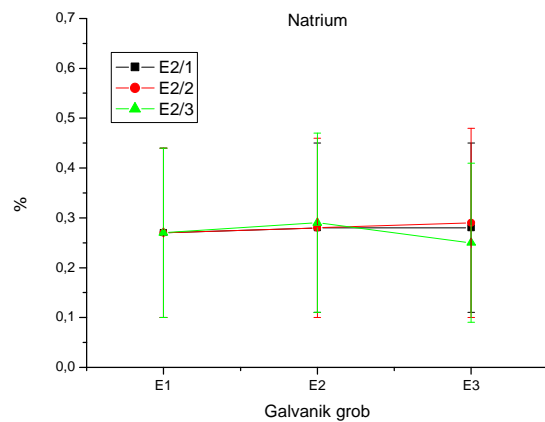
A.11 3: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Hydroxylaminhydrochlorid (E2) auf die Gehalte der Elemente Fe, Co, Ni, Cu, Zn und As im **GalvR**-Boden.



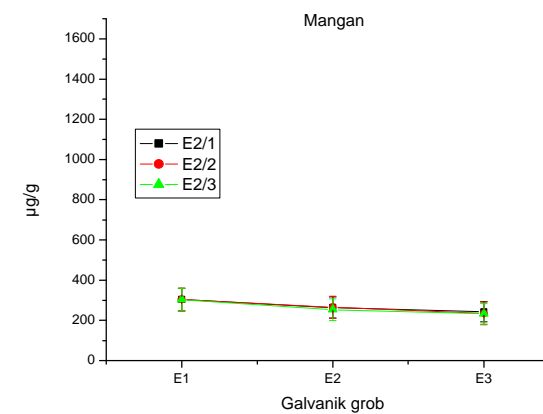
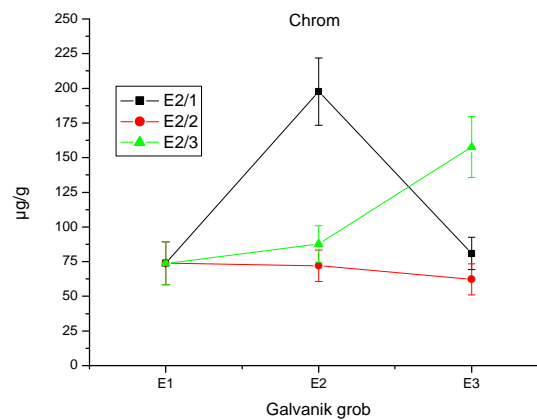
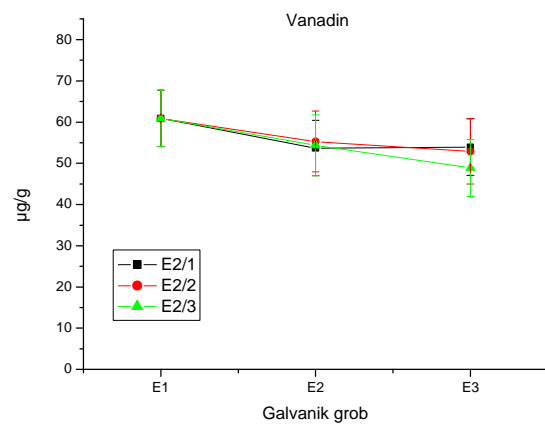
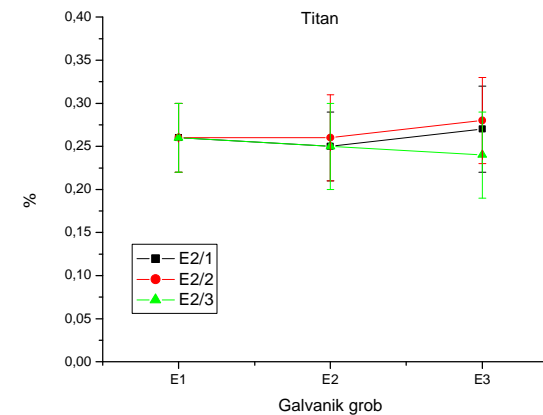
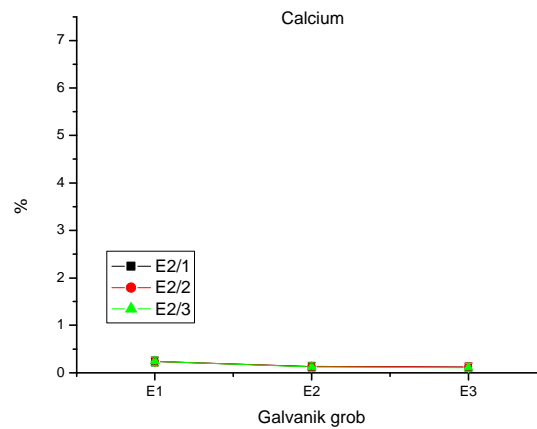
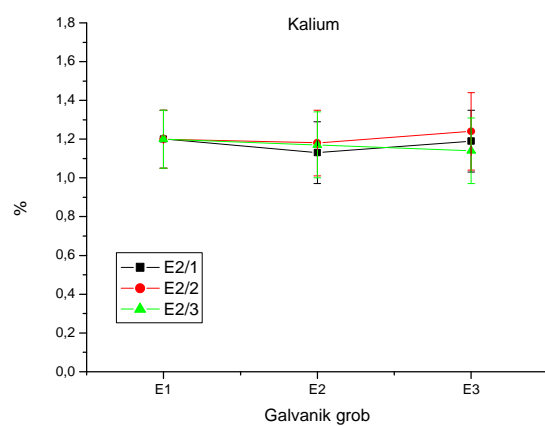
A.11 4: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Hydroxylaminhydrochlorid (E2) auf die Gehalte der Elemente Rb, Sr, Y, Zr, Mo und Ba im **GalvR**-Boden.



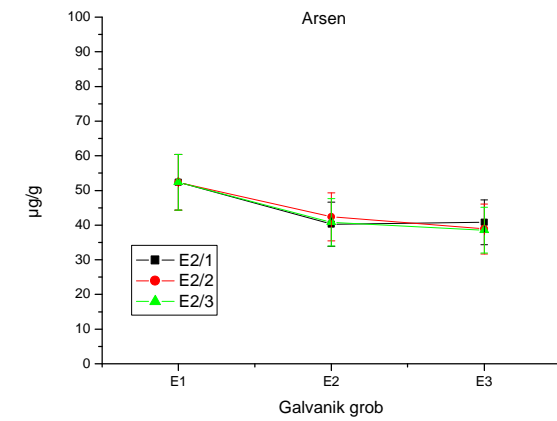
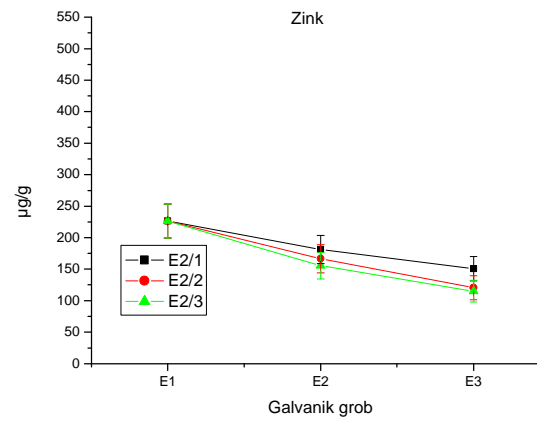
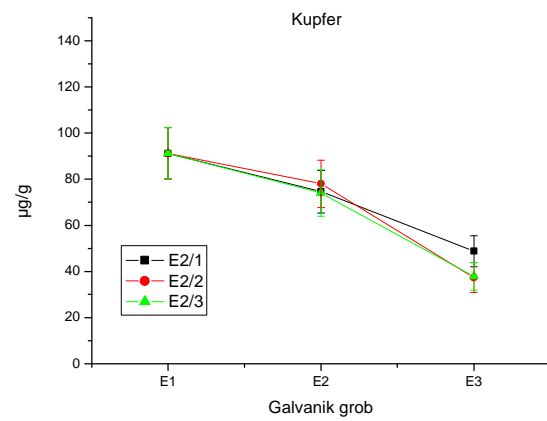
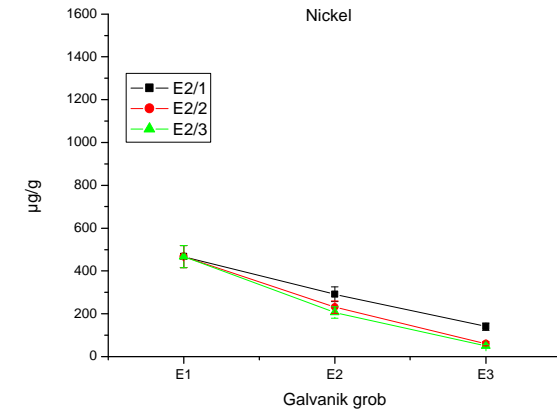
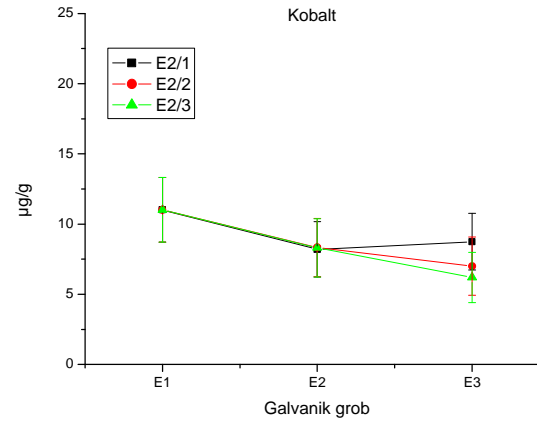
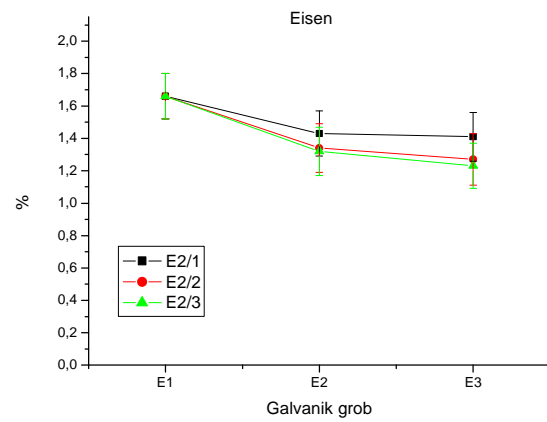
A.11 5: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Hydroxylaminhydrochlorid (E2) auf den Pb-Gehalt im **GalvR**-Boden.



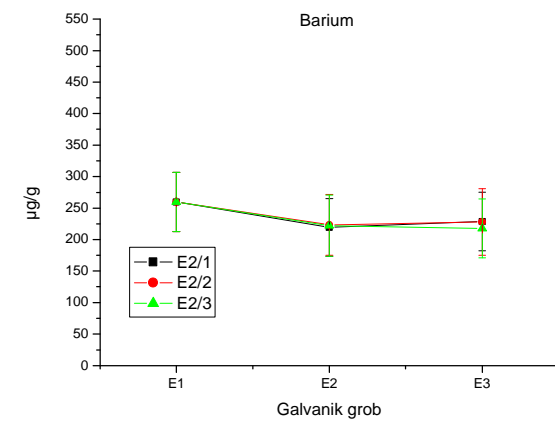
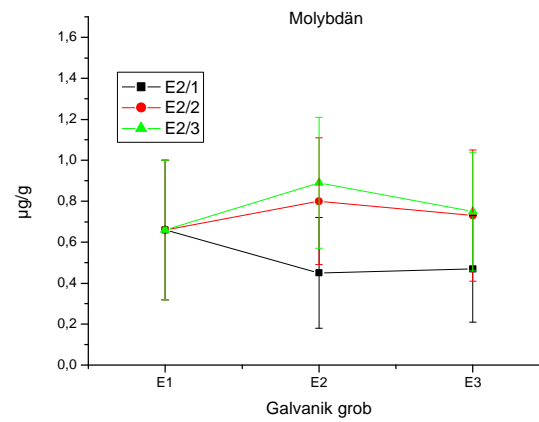
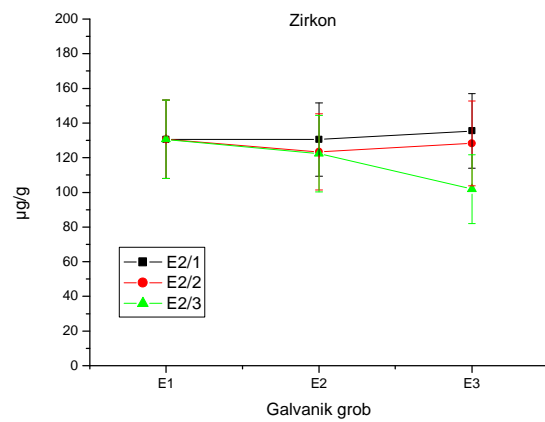
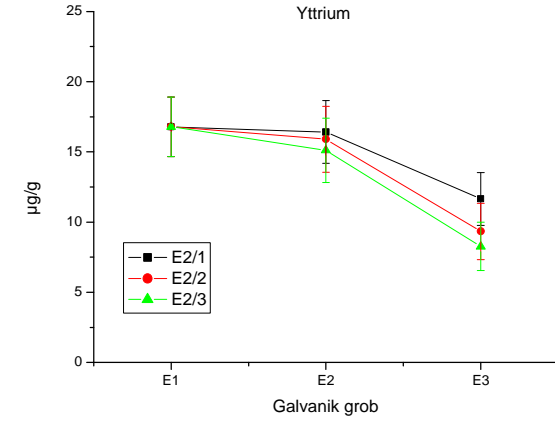
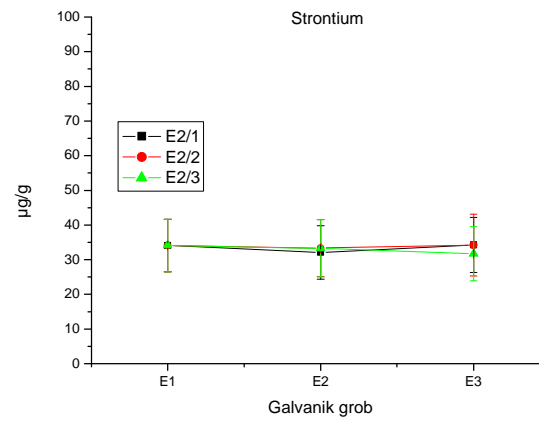
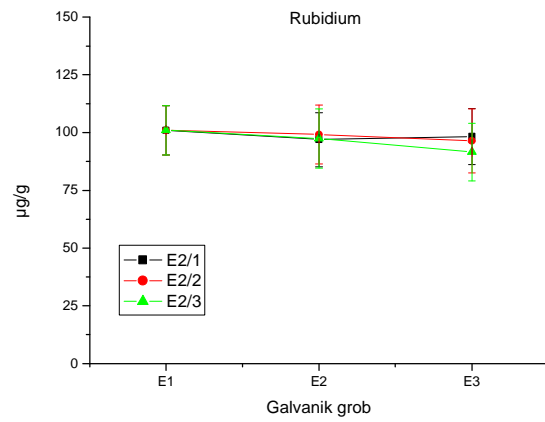
A.11 6: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Hydroxylaminhydrochlorid (E2) auf die Gehalte der Elemente Na, Mg, Al, Si, P und S im **GalvG**-Boden (alt).



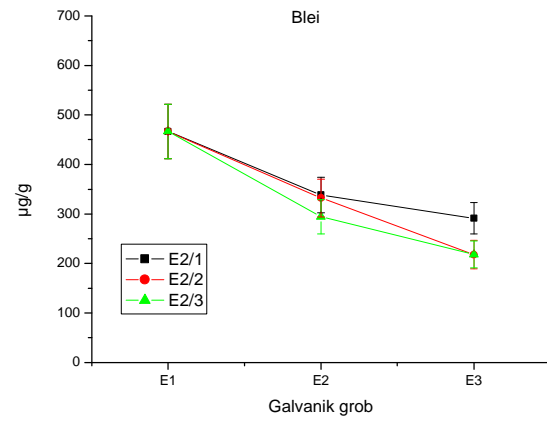
A.11 7: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Hydroxylaminhydrochlorid (E2) auf die Gehalte der Elemente K,Ca, Ti,V, Cr und Mn im **GalvG**-Boden (alt).



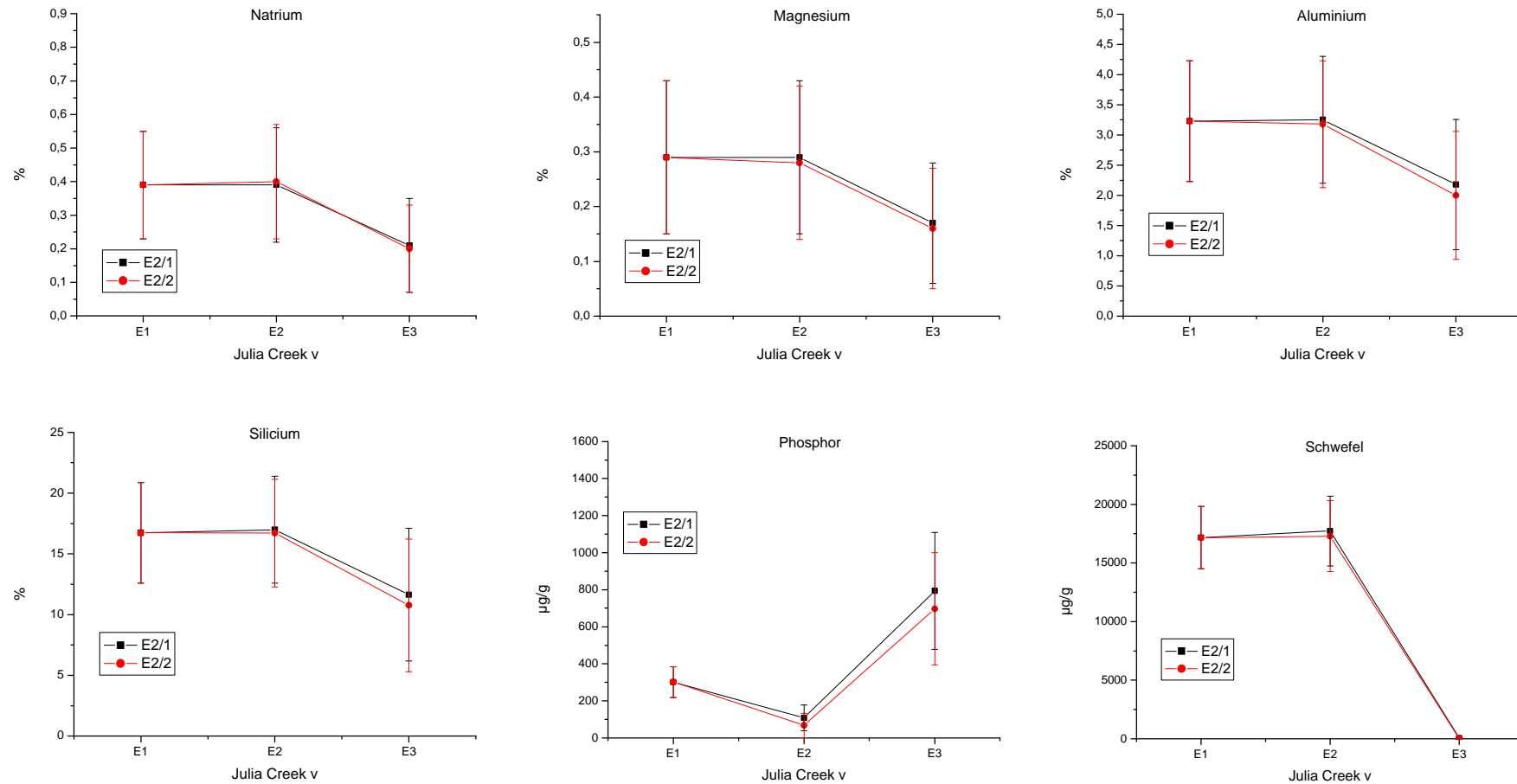
A.11 8: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Hydroxylaminhydrochlorid (E2) auf die Gehalte der Elemente Fe, Co, Ni, Cu, Zn und As im **GalvG**-Boden (alt).



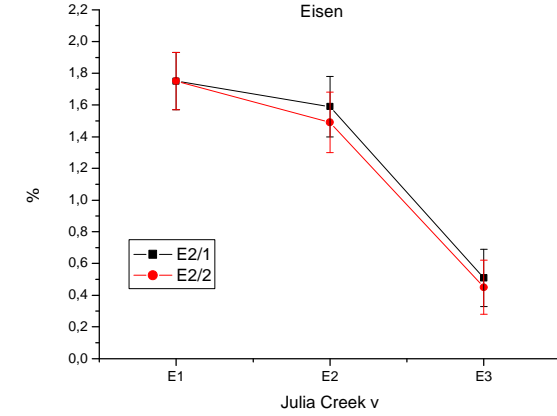
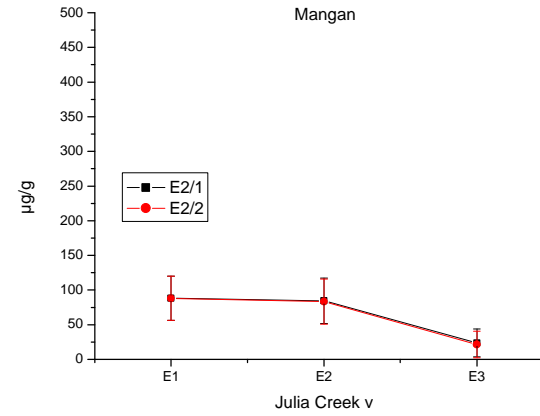
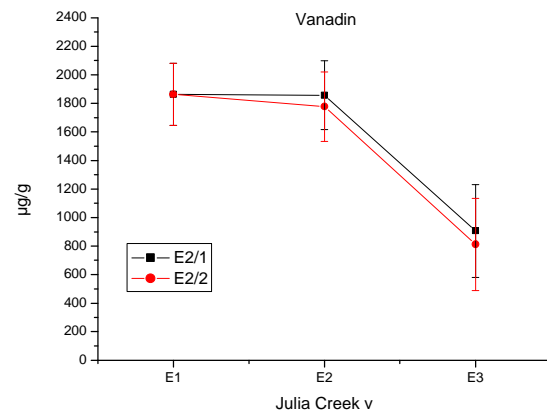
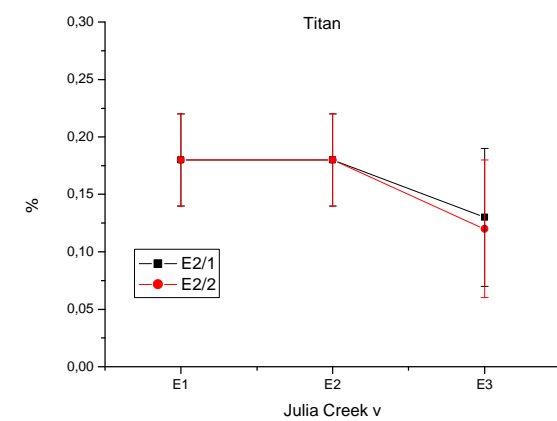
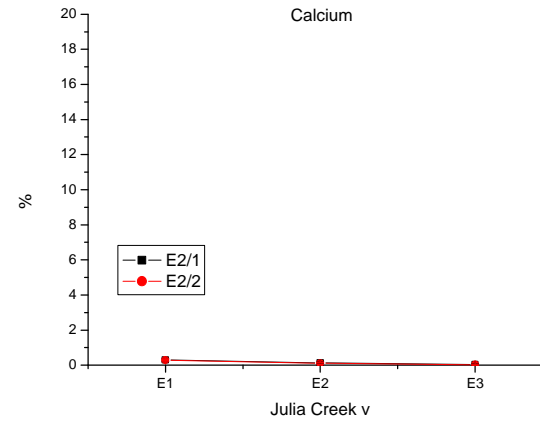
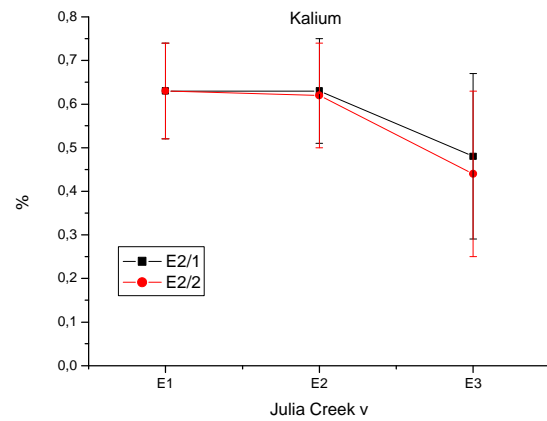
A.11 9: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Hydroxylaminhydrochlorid (E2) auf die Gehalte der Elemente Rb, Sr, Y, Zr, Mo und Ba im **GalvG**-Boden (alt).



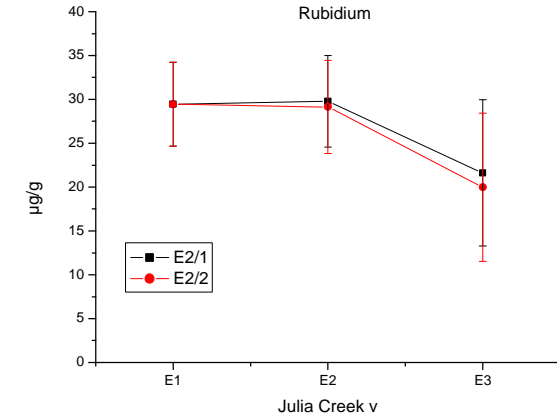
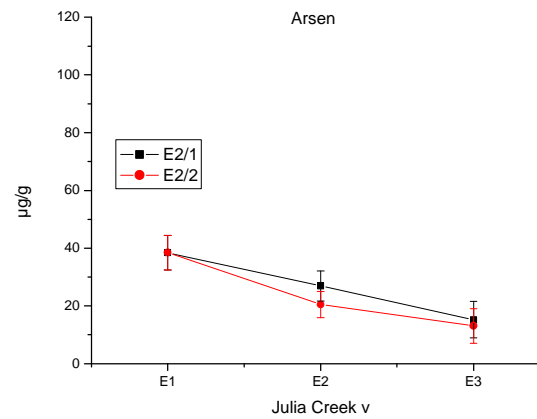
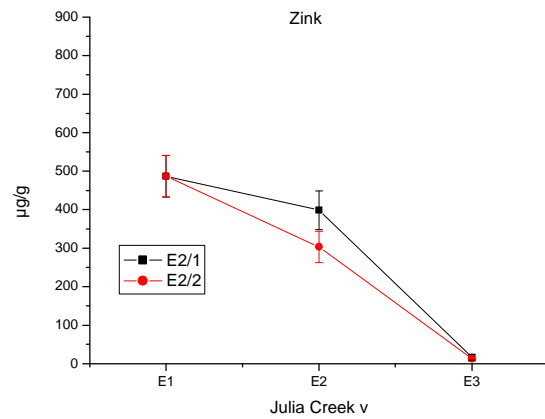
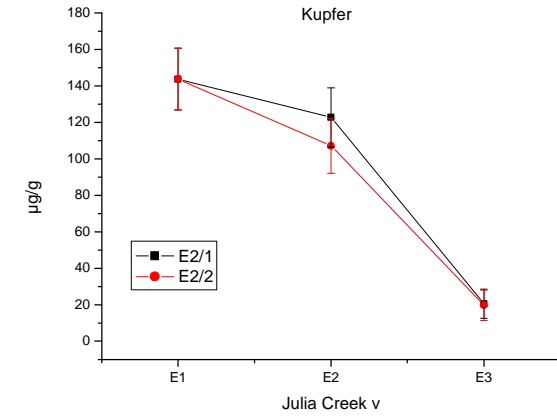
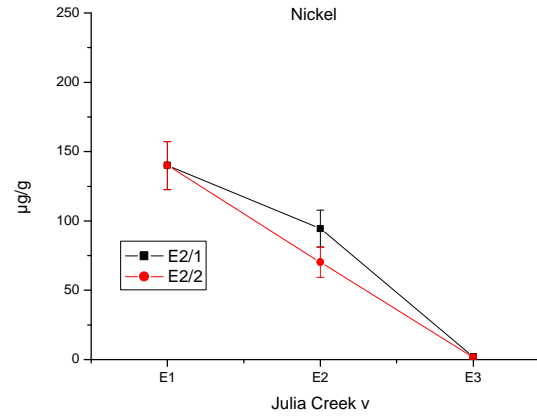
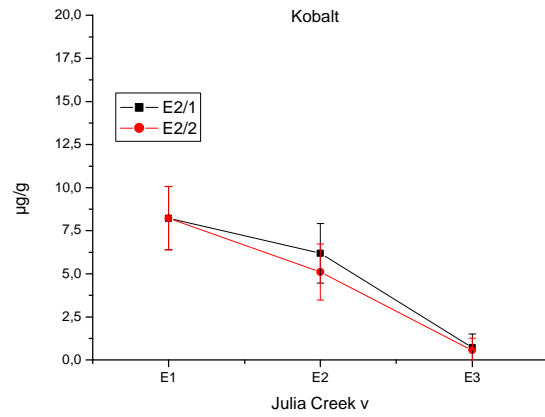
A.11 10: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Hydroxylaminhydrochlorid (E2) auf den Pb-Gehalt im **GalvG**-Boden (alt).



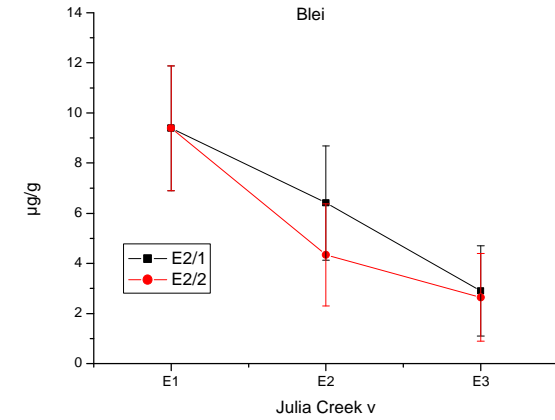
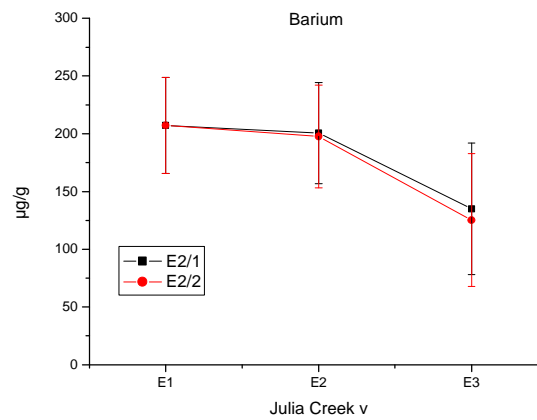
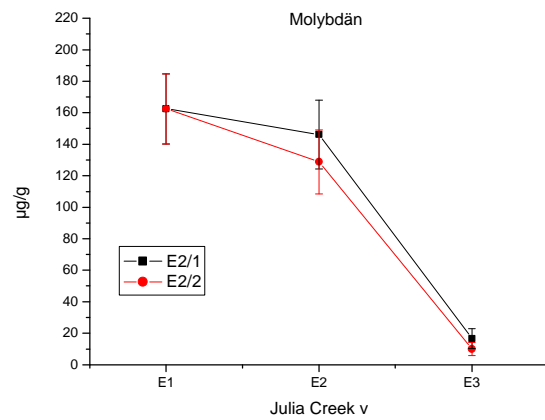
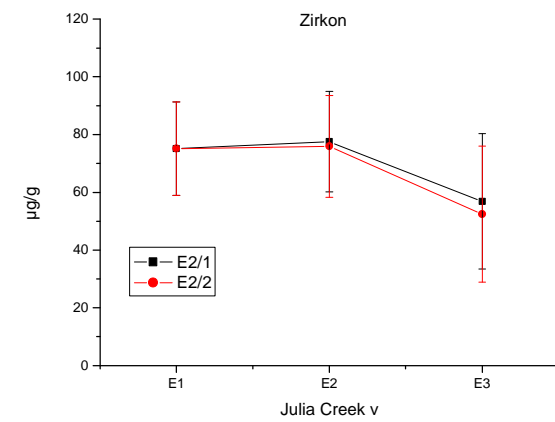
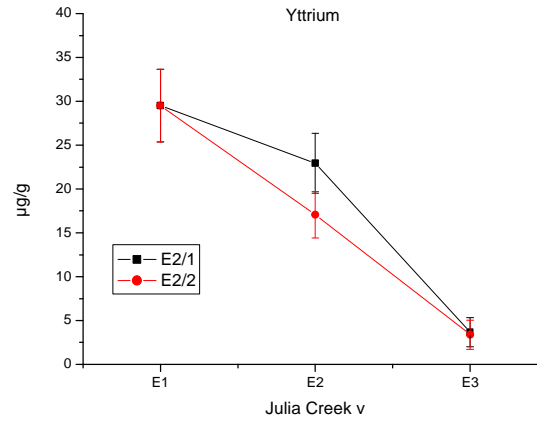
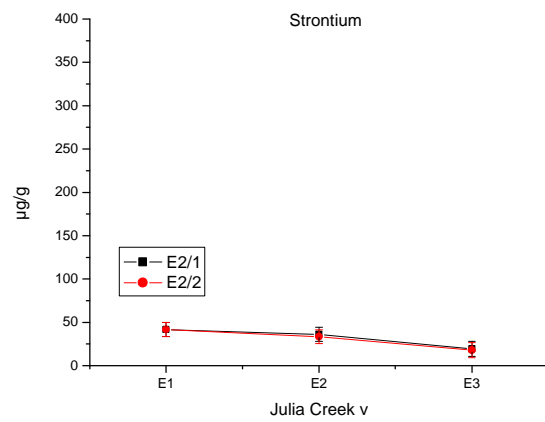
A.11 11: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Hydroxylaminhydrochlorid (E2) auf die Gehalte der Elemente Na, Mg, Al, Si, P und S im JCv-Ölschiefer.



A.11 12: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Hydroxylaminhydrochlorid (E2) auf die Gehalte der Elemente K,Ca, Ti, V und Mn im **JCv**-Ölschiefer.

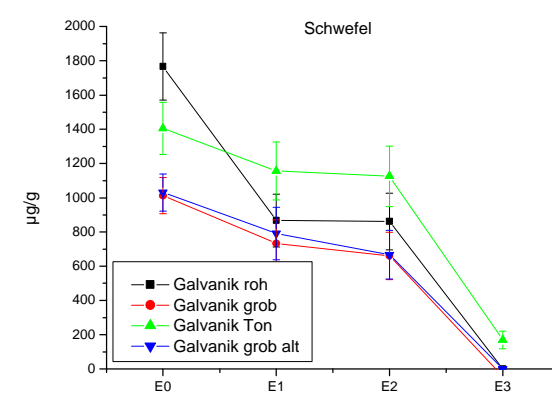
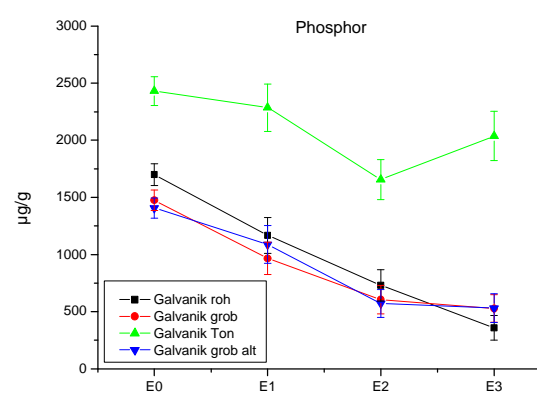
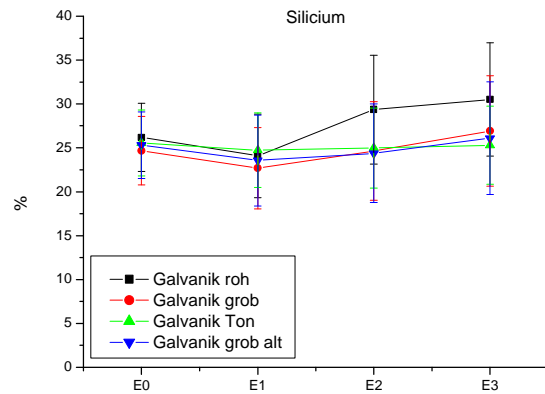
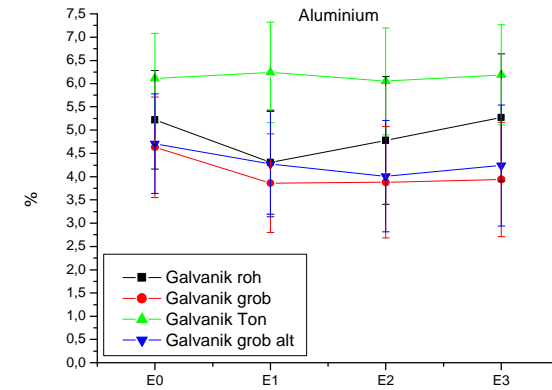
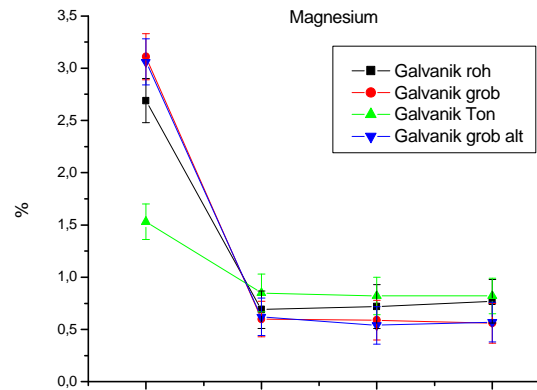
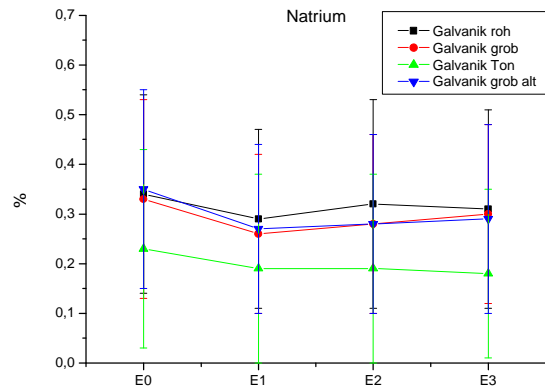


A.11 13: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Hydroxylaminhydrochlorid (E2) auf die Gehalte der Elemente Co, Ni, Cu, Zn, As und Rb im JCv-Ölschiefer.

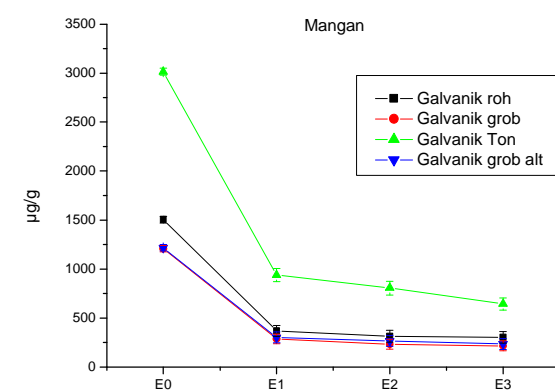
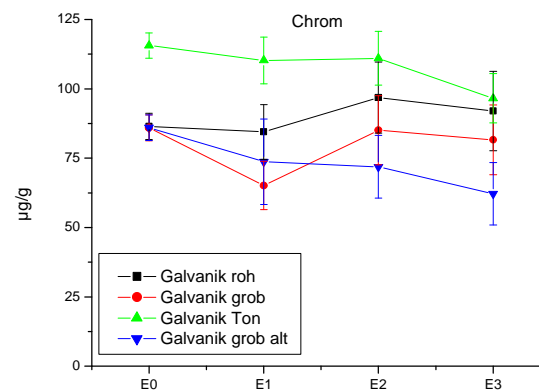
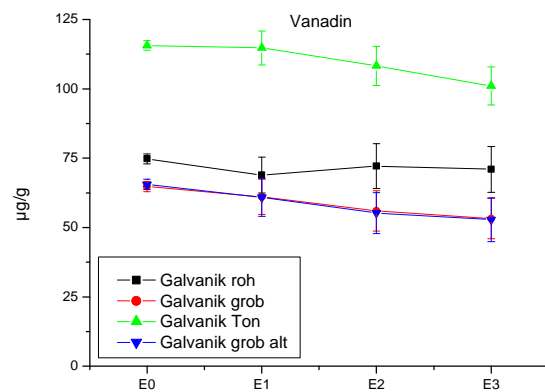
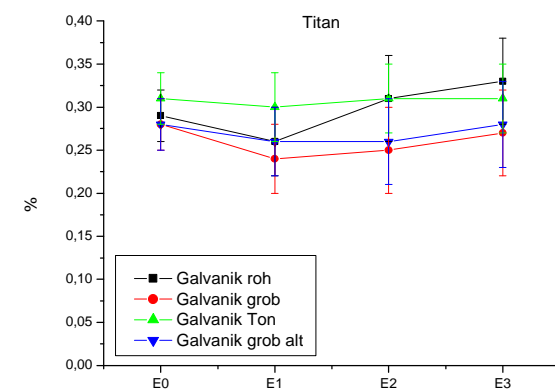
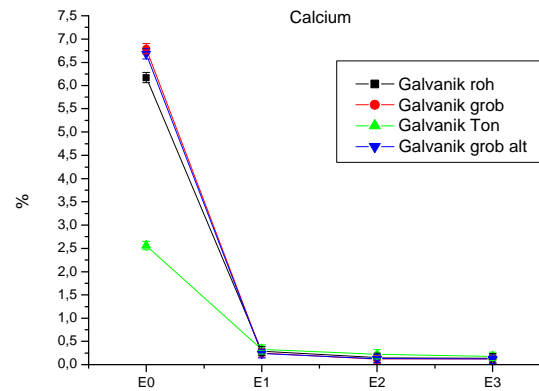
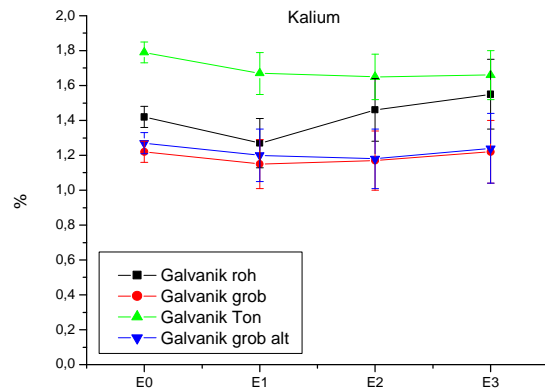


A.11 14: Auswirkungen der Mehrfachextraktion mit Hydroxylaminhydrochlorid (E2) auf die Gehalte der Elemente Sr, Y, Zr, Mo, Ba und Pb im **JCv**-Ölschiefer.

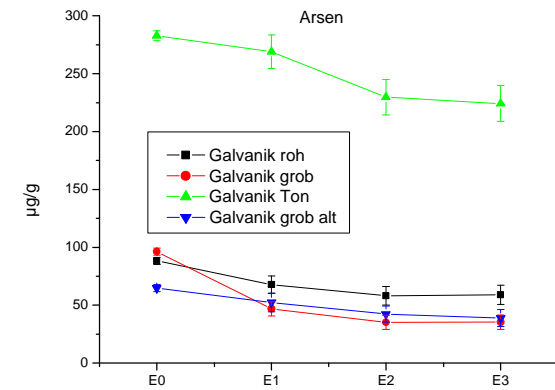
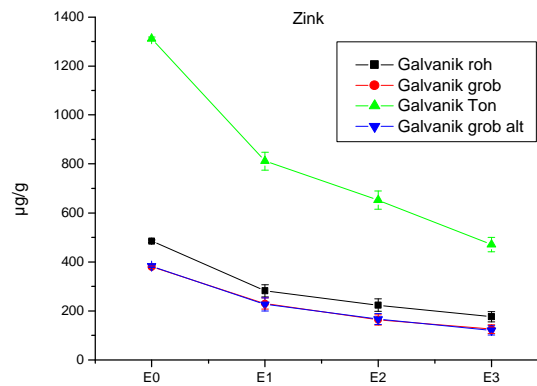
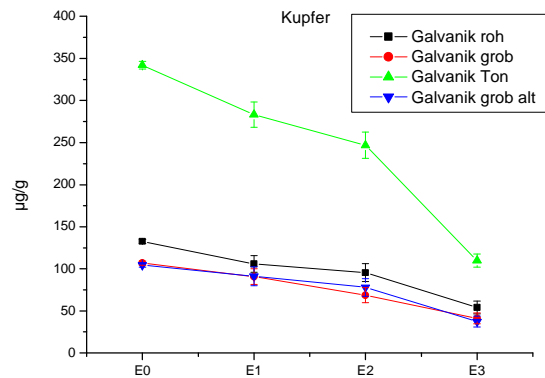
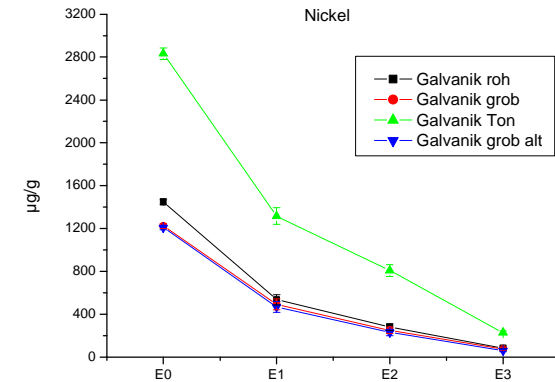
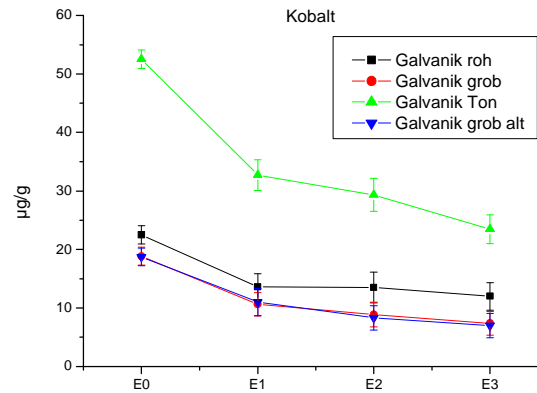
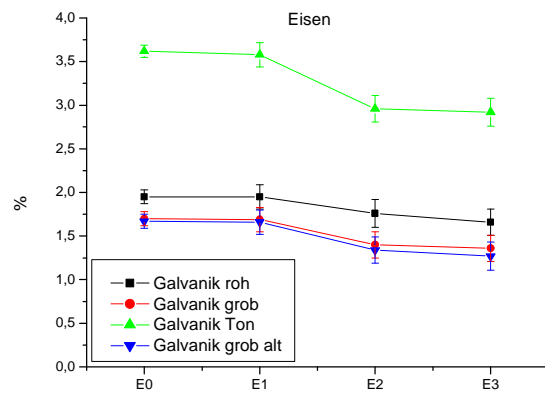
Anhang A.12



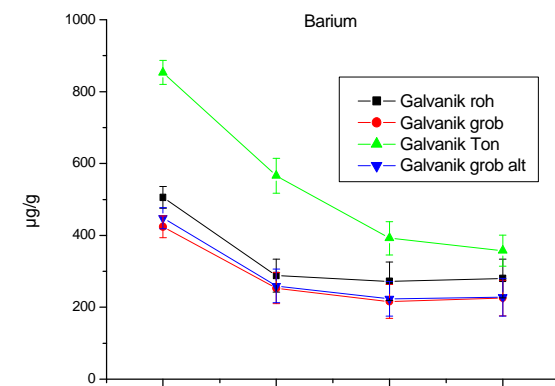
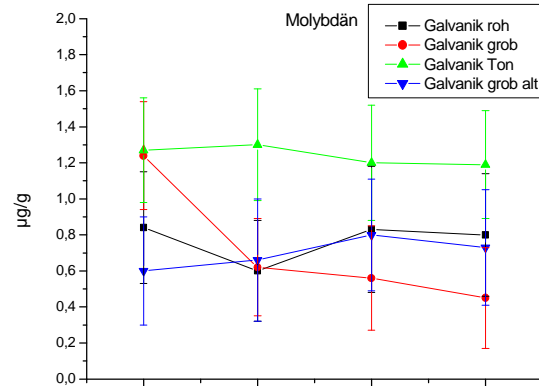
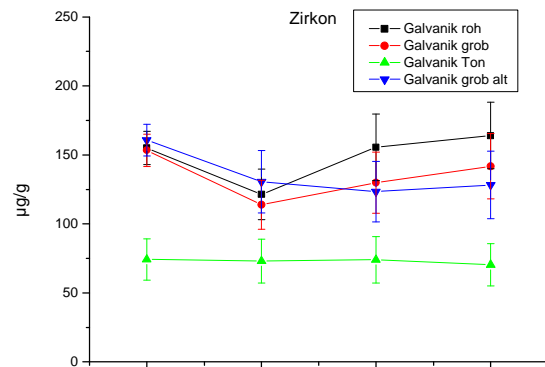
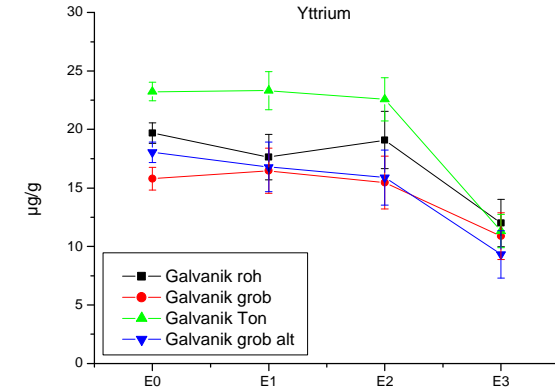
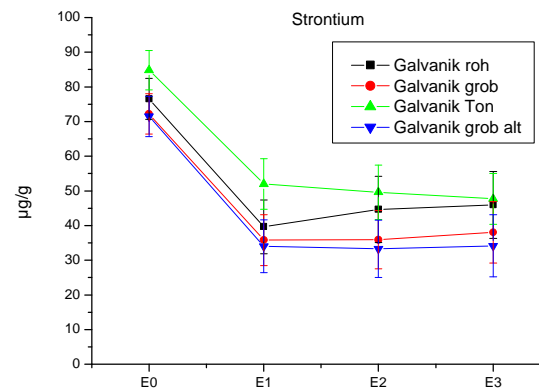
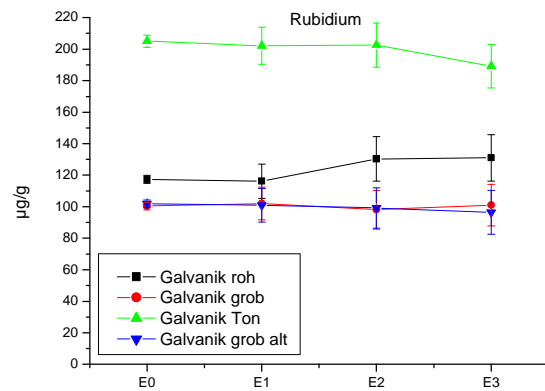
A.12 1: Vergleich Roh-, Grob- (alt), Grob-(neu) und Tonfraktionsgehalte für den **Galvanik**-Boden für die Elemente Na, Mg, Al, Si, P und S. (E1 = E1/4 für GalvR und GalvG, E1/3 für GALVT; E2 = E2/2)



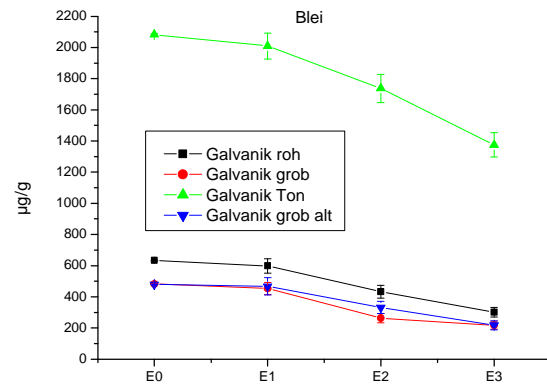
A.12 2: Vergleich Roh-, Grob- (alt), Grob-(neu) und Tonfraktion für den **Galvanik**-Boden für die Elemente K, Ca, Ti, Cr, V und Mn. E1 = E1/4 für GalvR und GalvG, E1/3 für GALVT; E2 = E2/2)



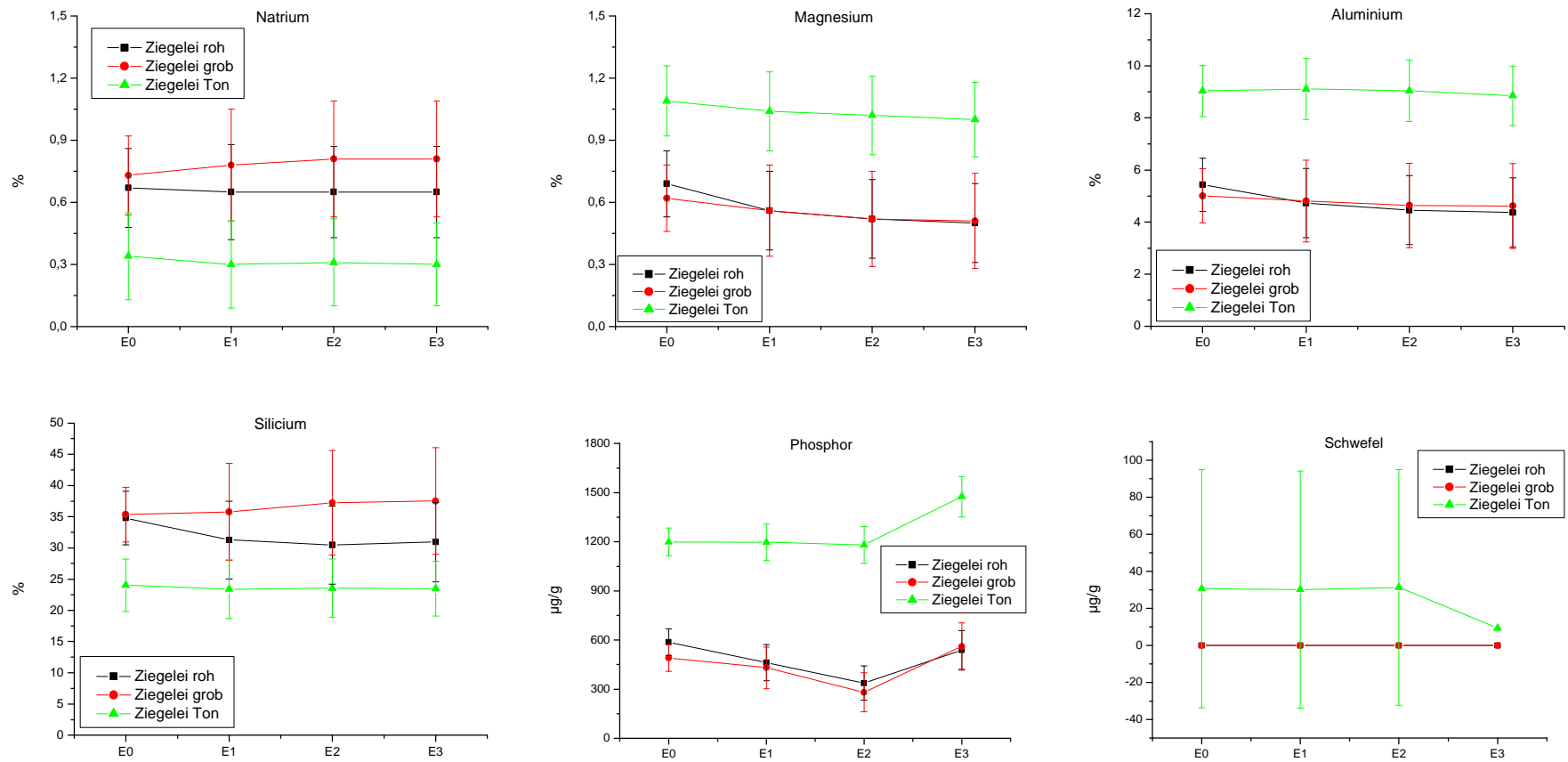
A.12 3: Vergleich Roh-, Grob- (alt), Grob-(neu) und Tonfraktion für den **Galvanik**-Boden für die Elemente Fe, Co, Ni, Cu, Zn und As. (E1 = E1/4 für GalvR und GalvG, E1/3 für GALVT; E2 = E2/2)



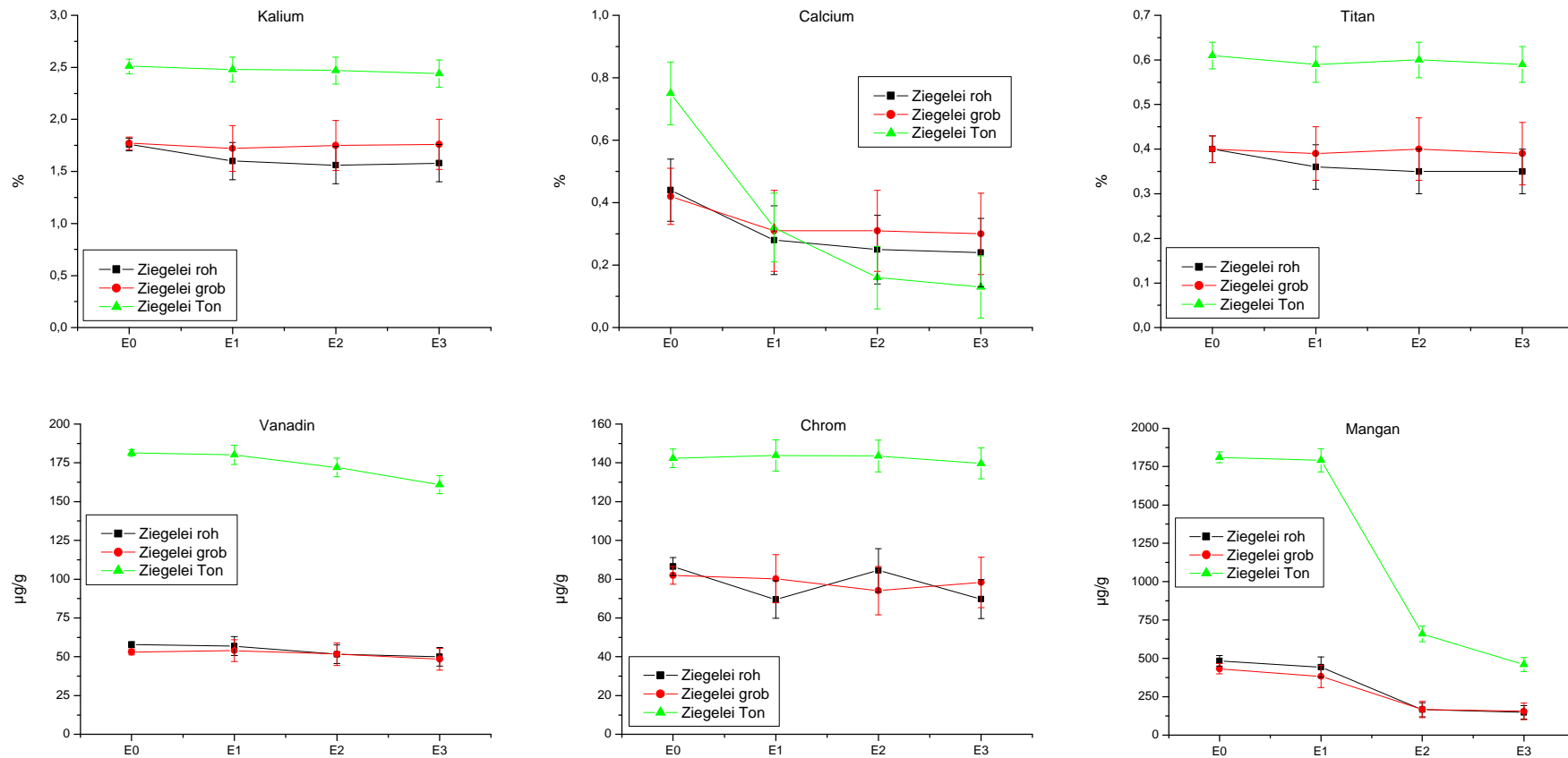
A.12 4: Vergleich Roh-, Grob- (alt), Grob-(neu) und Tonfraktion für den **Galvanik**-Boden für die Elemente Rb, Sr, Y, Zr, Mo und Ba. (E1 = E1/4 für GalvR und GalvG, E1/3 für GALVT; E2 = E2/2)



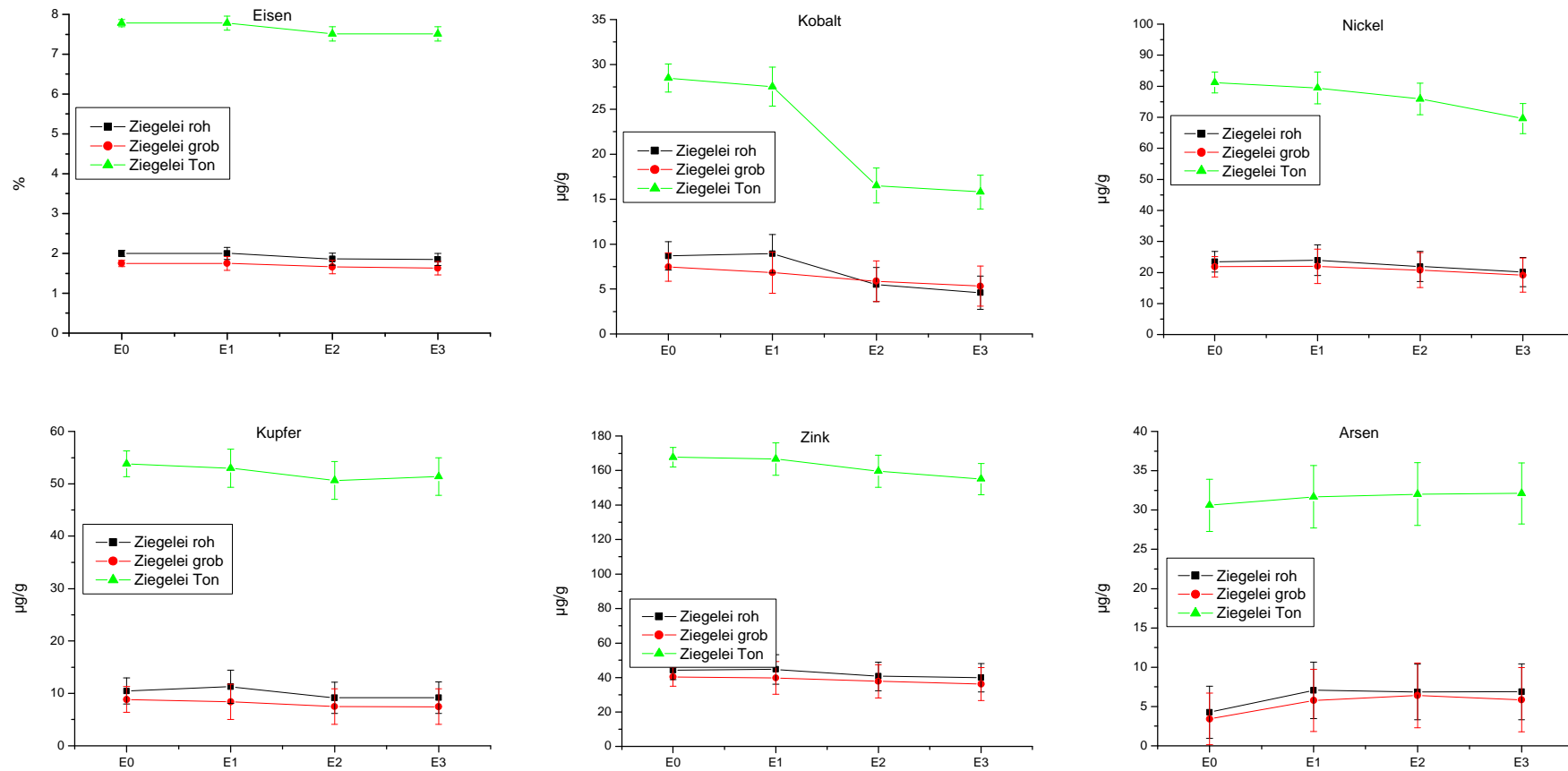
A.12 5: Vergleich Roh-, Grob- (alt), Grob-(neu) und Tonfraktion für den **Galvanik**-Boden für das Element Pb. (E1 = E1/4 für GalvR und GalvG, E1/3 für GALVT; E2 = E2/2)



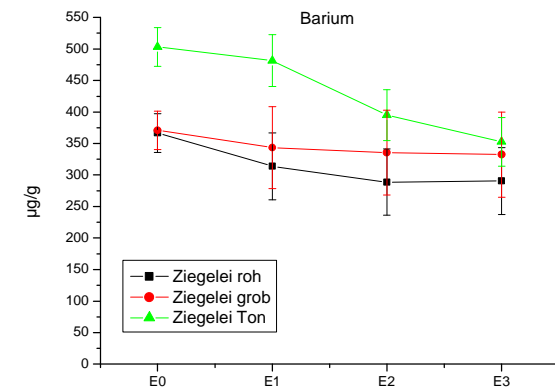
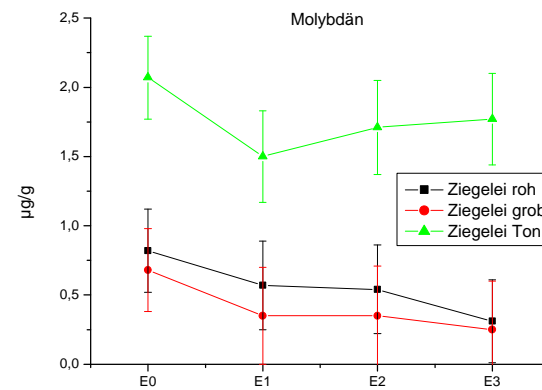
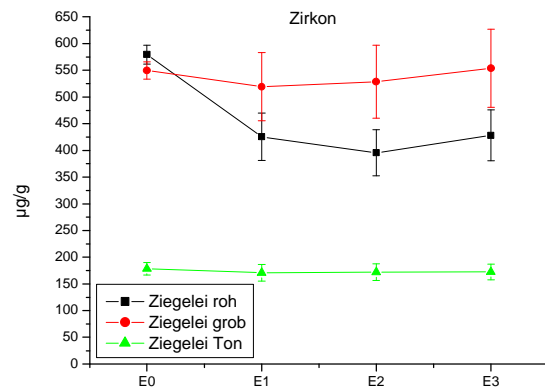
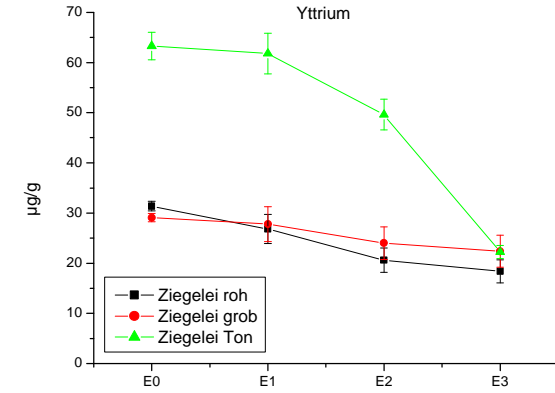
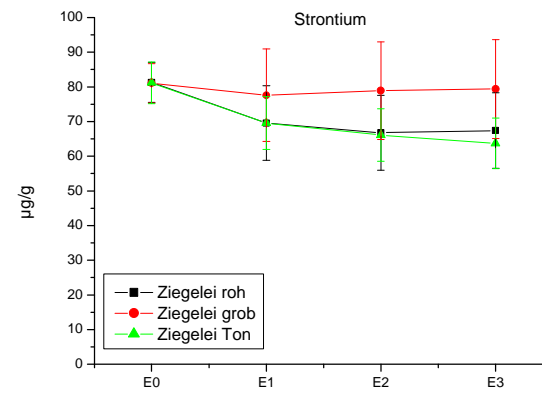
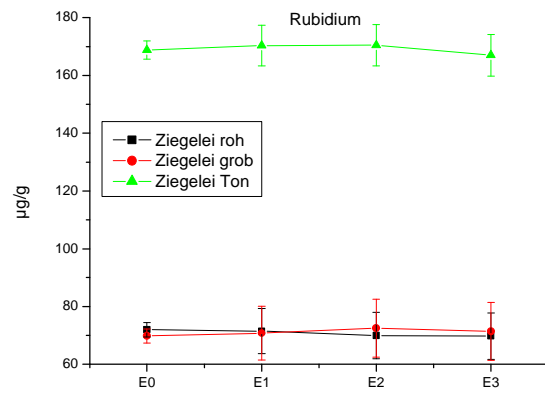
A.12 6: Vergleich Roh-, Grob- und Tonfraktion für den **Ziegelei**-Boden für die Elemente Na, Mg, Al, Si, P und S.



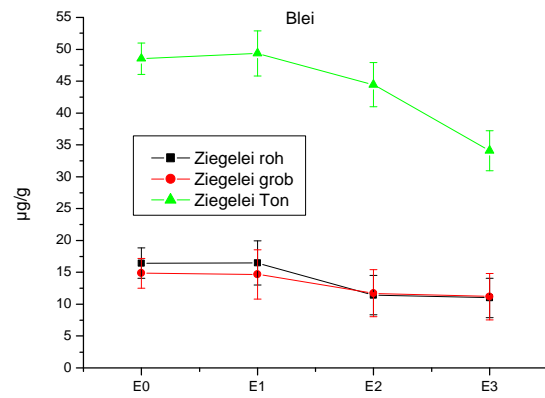
A.12 7: Vergleich Roh-, Grob- und Tonfraktion für den **Ziegelei**-Boden für die Elemente K, Ca, Ti, V, Cr und Mn.



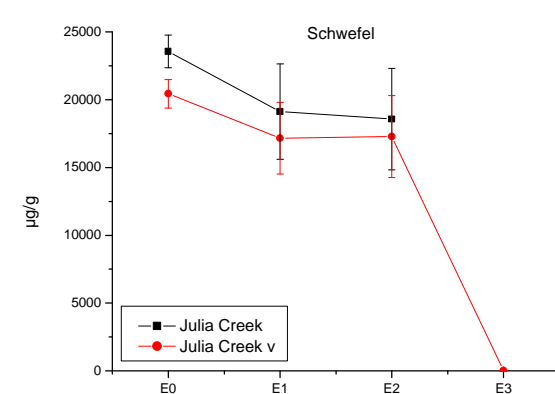
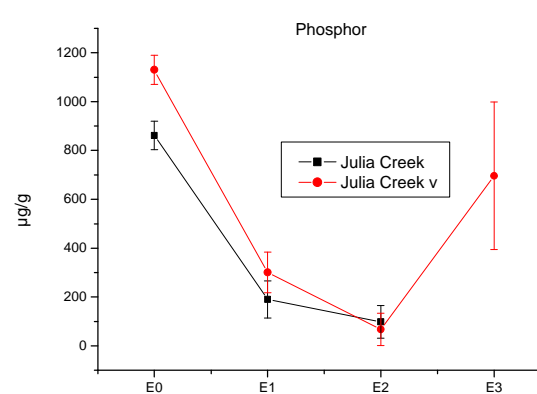
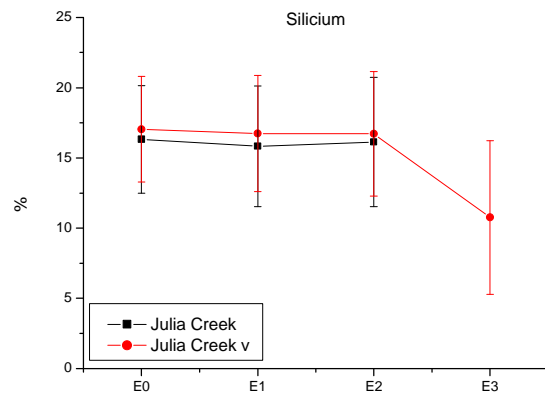
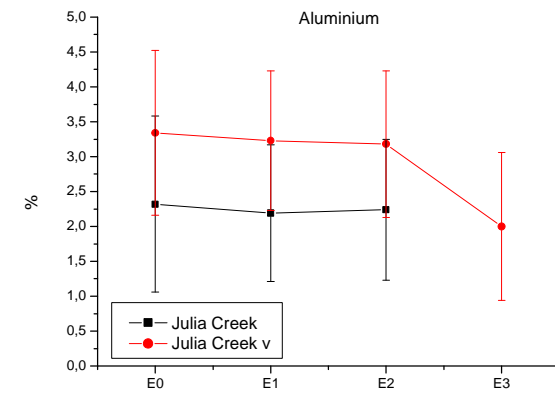
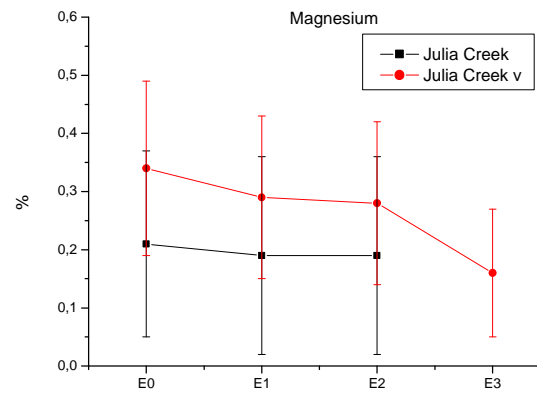
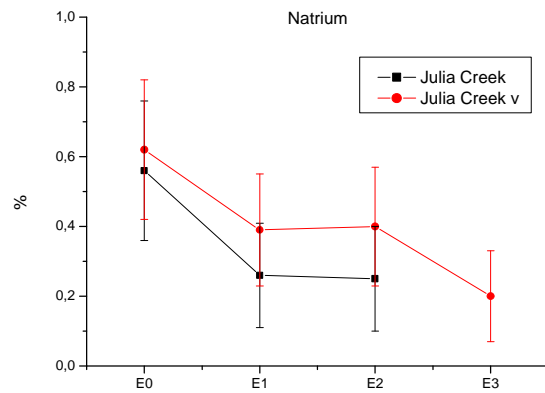
A.12 8: Vergleich Roh-, Grob- und Tonfraktion für den **Ziegelei**-Boden für die Elemente Fe, Co, Ni, Cu, Zn und As.



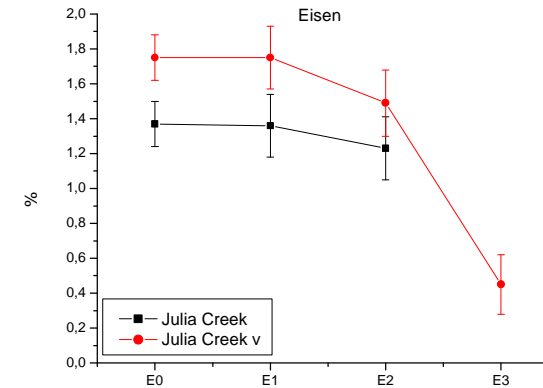
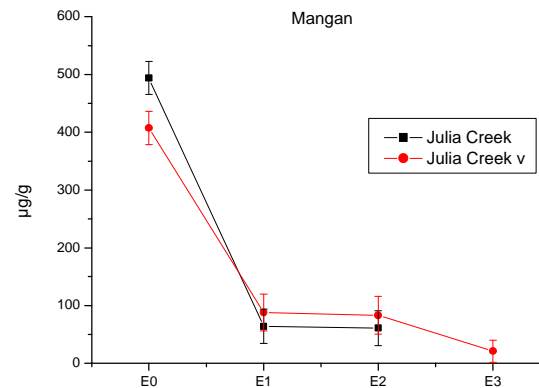
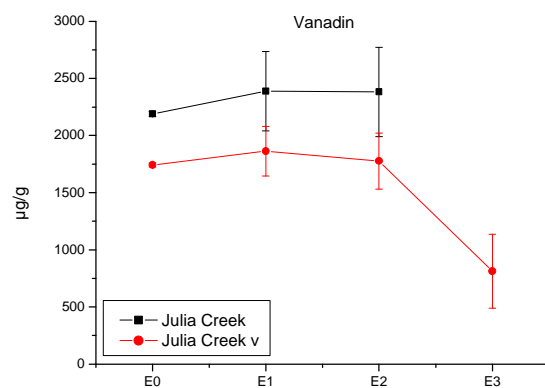
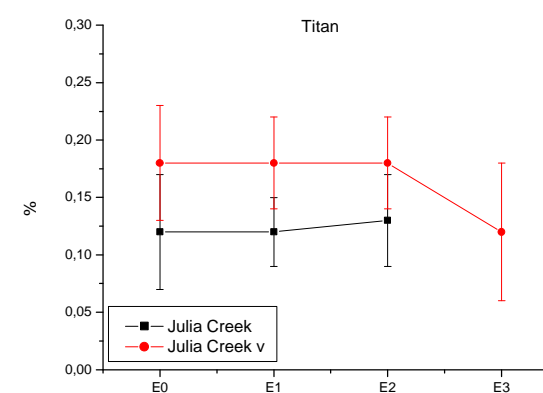
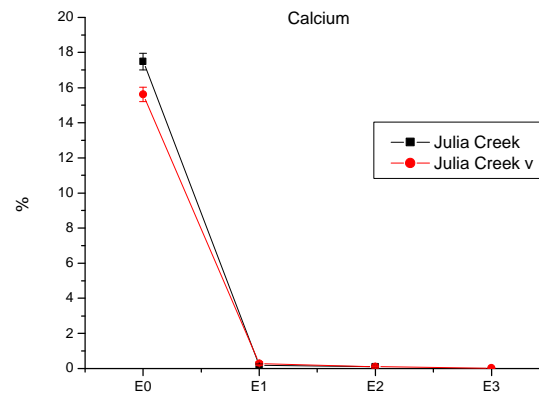
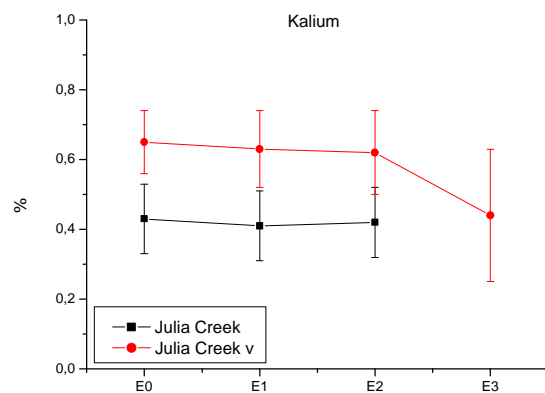
A.12 9: Vergleich Roh-, Grob- und Tonfraktion für den **Ziegelei**-Boden für die Elemente Rb, Sr, Y, Zr, Mo und Ba.



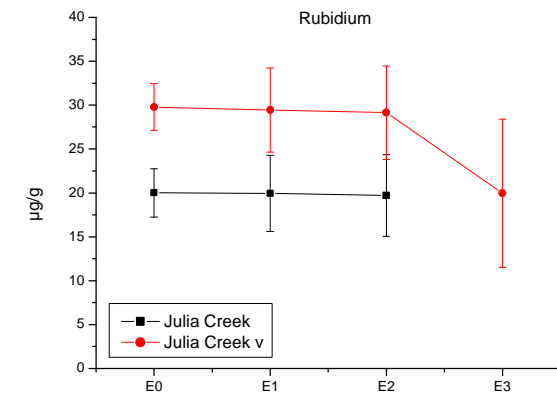
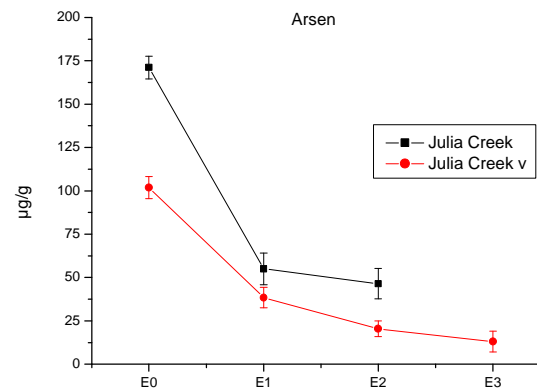
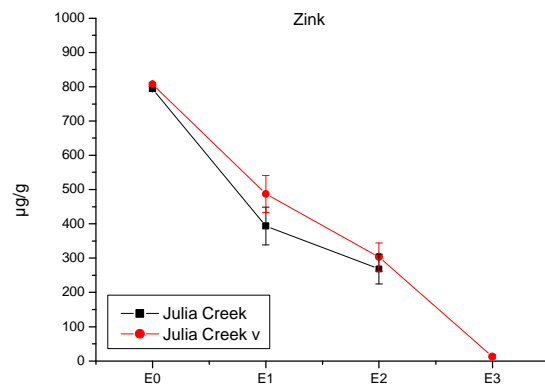
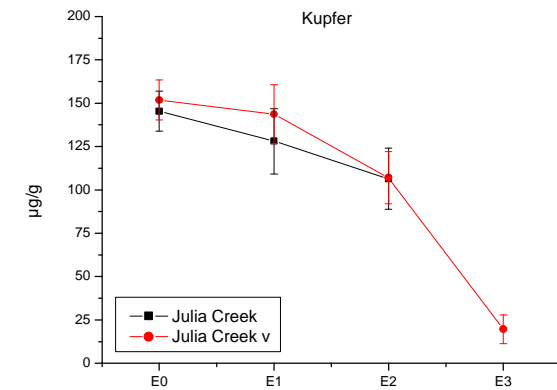
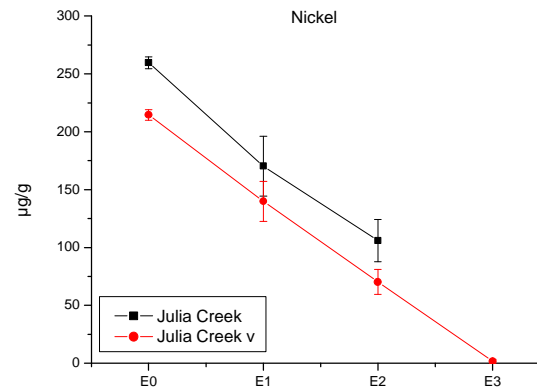
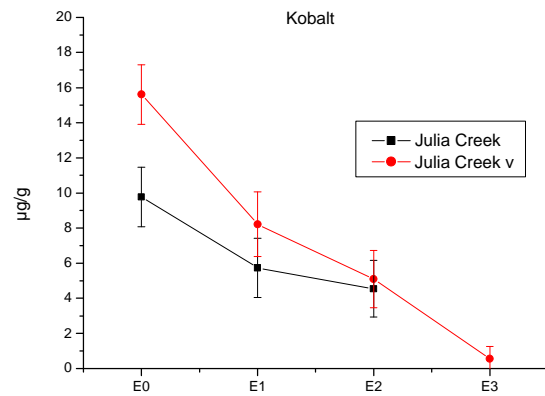
A.12 10: Vergleich Roh-, Grob- und Tonfraktion für den **Ziegelei**-Boden für das Element Pb.



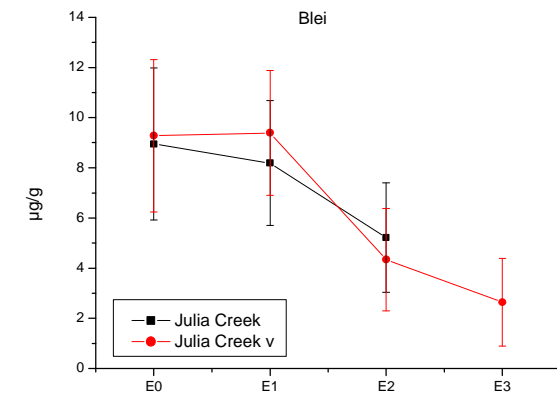
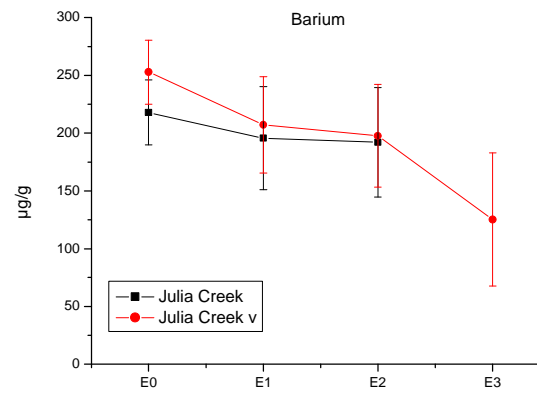
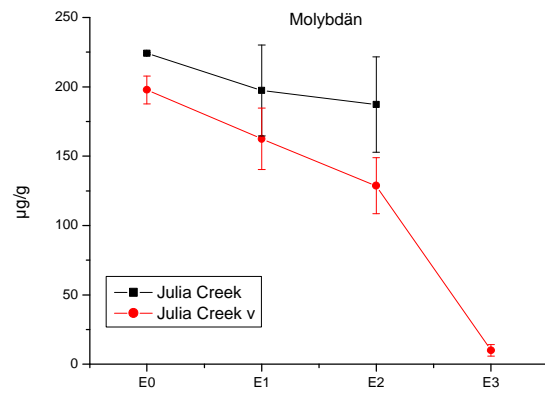
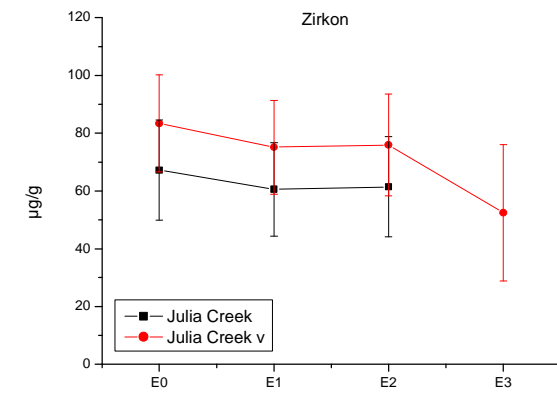
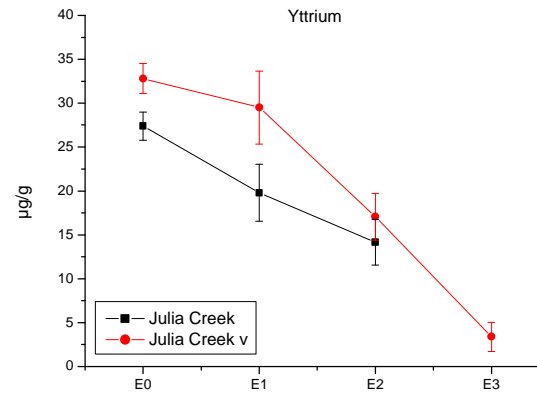
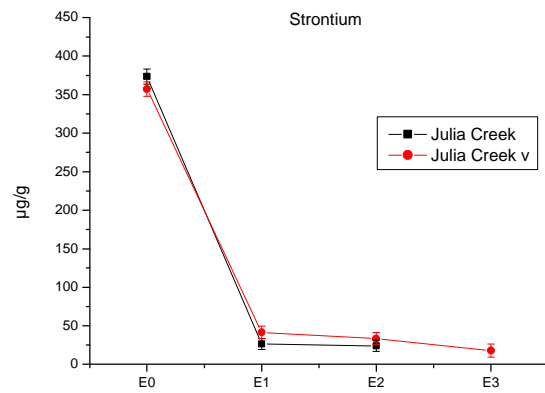
A.12 11: Vergleich **Julia Creek-Ölschiefer** vorextrahiert (v) und nicht vorextrahiert für die Elemente Na, Mg, Al, Si, P und S. (E1 = E1/4, E2 = E2/1 für JC, E2/2 für JCv)



A.12 12: Vergleich **Julia Creek-Ölschiefer** vorextrahiert (v) und nicht vorextrahiert für die Elemente K, Ca, Ti, V, Mn und Fe. (E1 = E1/4, E2 = E2/1 für JC, E2/2 für JCv)

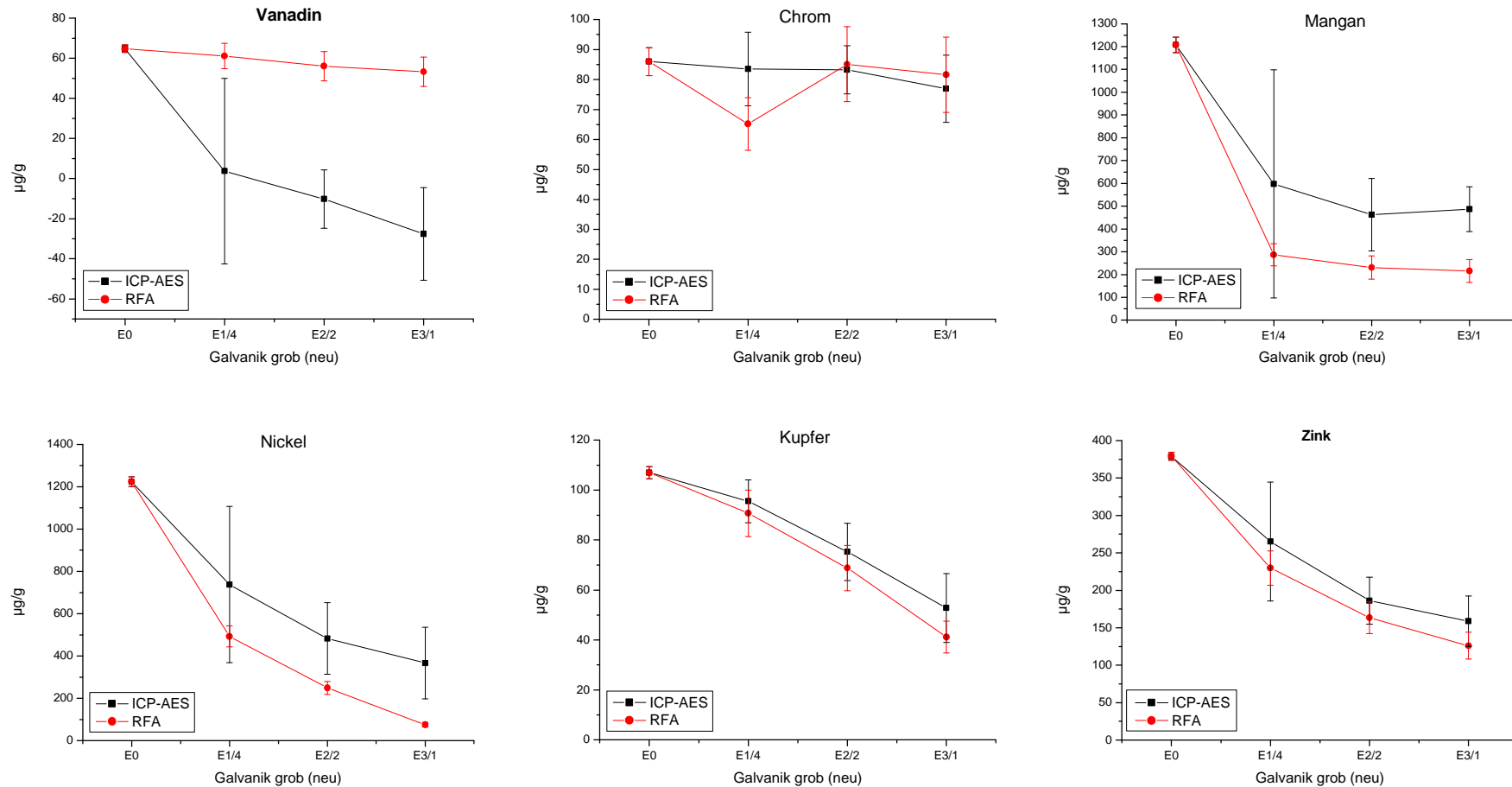


A.12 13: Vergleich **Julia Creek-Ölschiefer** vorextrahiert (v) und nicht vorextrahiert für die Elemente Co, Ni, Cu, Zn, As und Rb. (E1 = E1/4, E2 = E2/1 für JC, E2/2 für JCv)

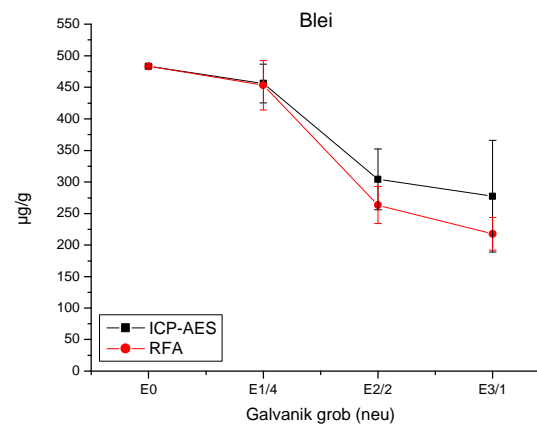
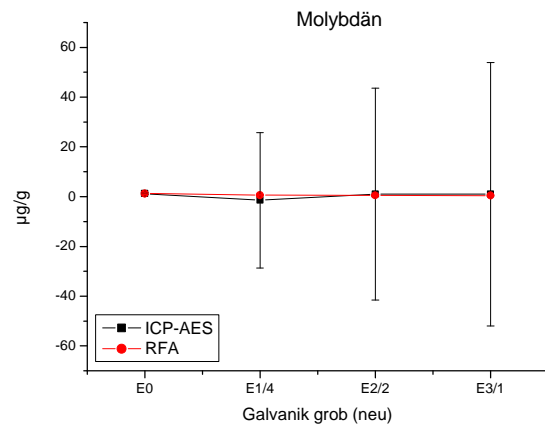


A.12 14: Vergleich **Julia Creek-Ölschiefer** vorextrahiert (v) und nicht vorextrahiert für die Elemente Sr, Y, Zr, Mo, Ba und Blei. (E1 = E1/4, E2 = E2/1 für JC, E2/2 für JCv)

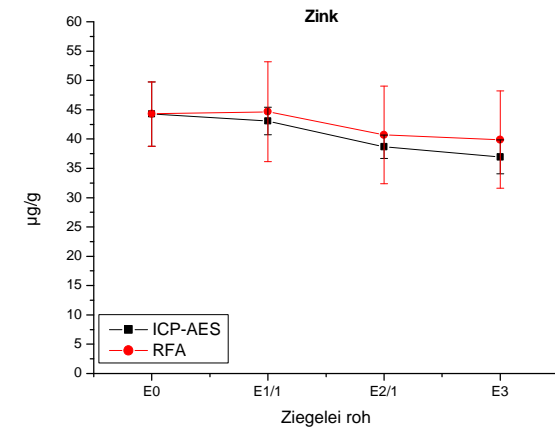
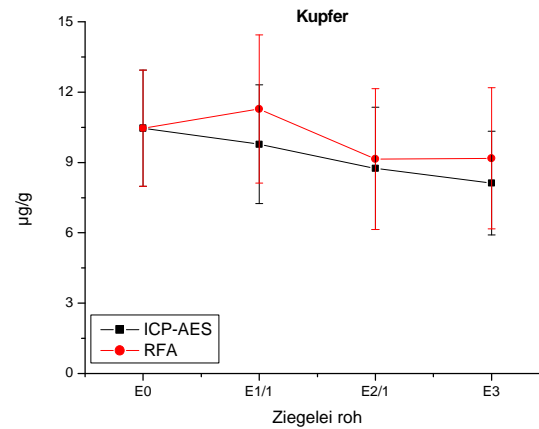
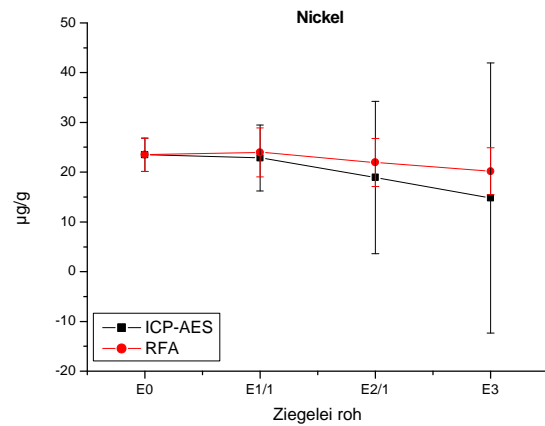
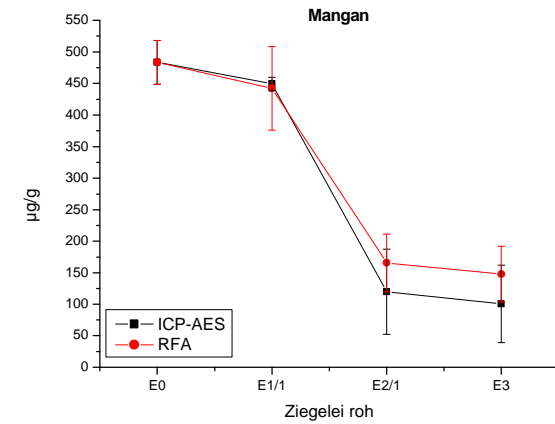
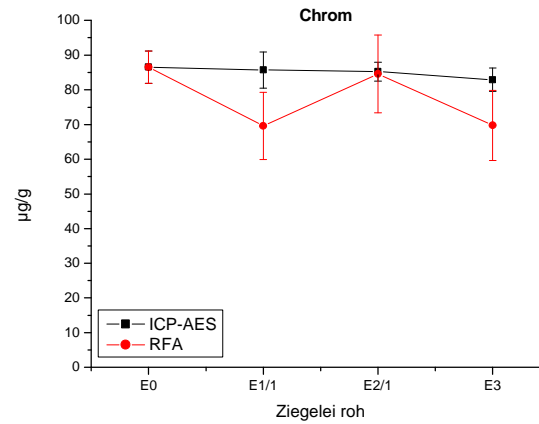
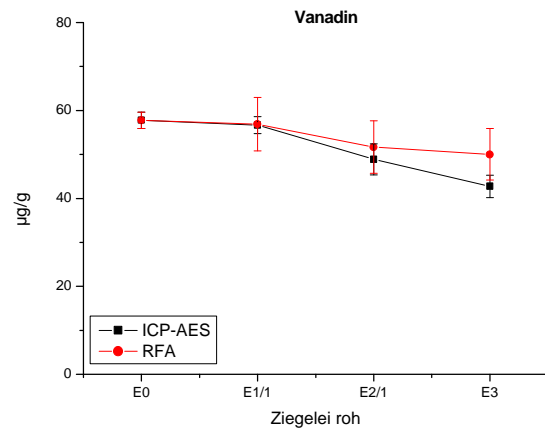
Anhang A.13



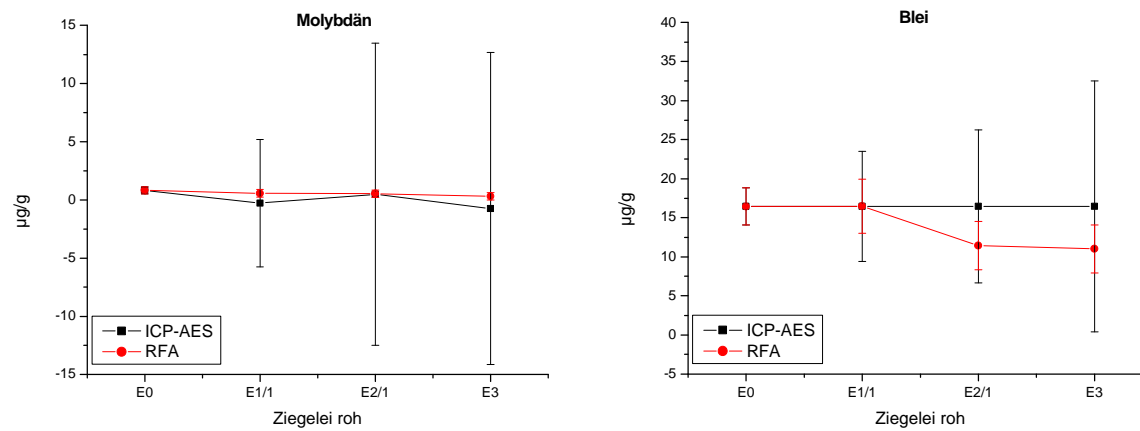
A.13 1: Vergleich der Extraktionsergebnisse, die durch ICP-AES-Messungen der Extrakte gewonnen wurden, mit den aus RFA-Messungen an den Extraktionsrückständen erhaltenen für die Probe **GalvG** (neu). (Elemente V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn)



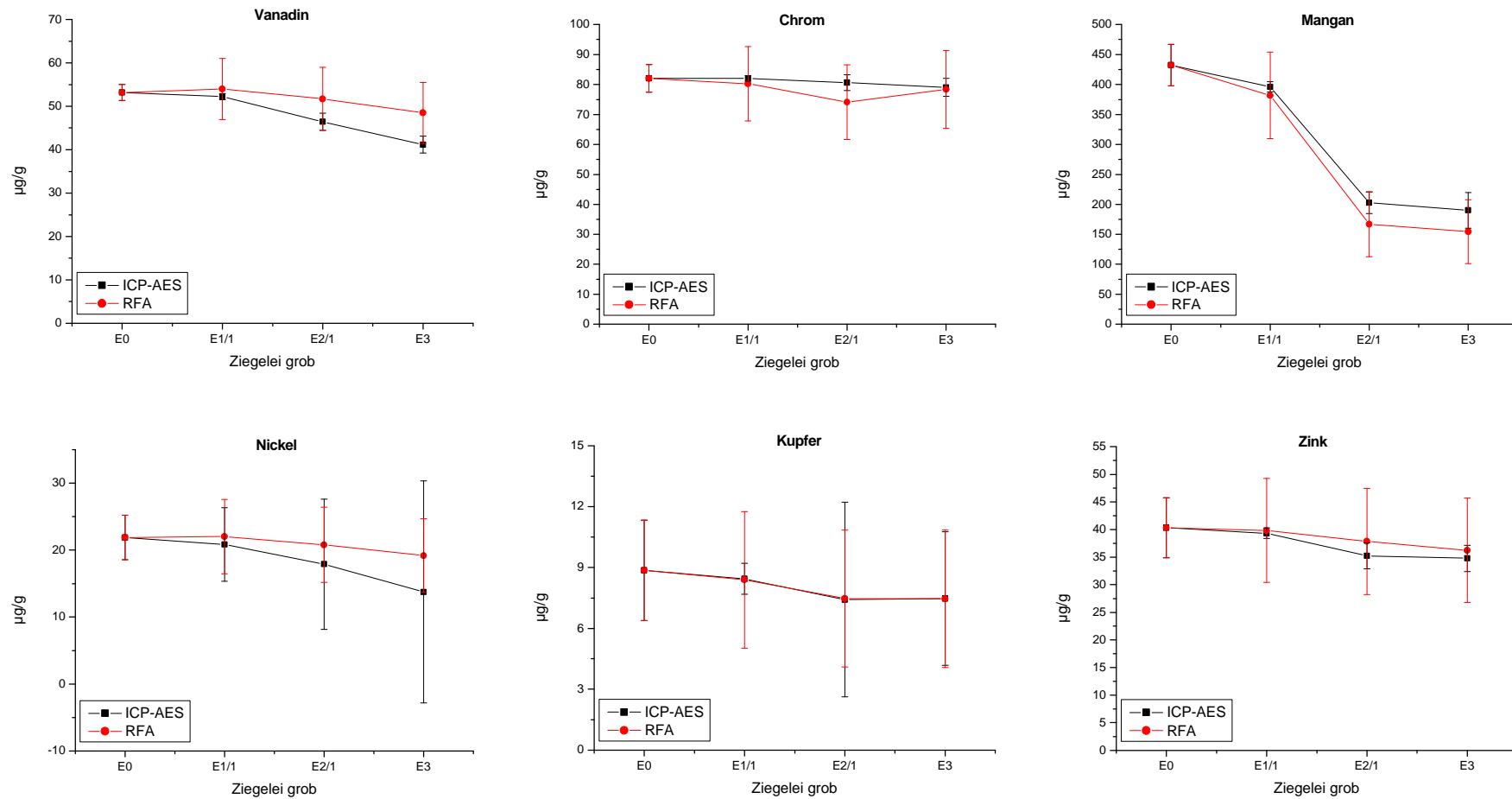
A.13 2: Vergleich der Extraktionsergebnisse, die durch ICP-AES-Messungen der Extrakte gewonnen wurden, mit den aus RFA-Messungen an den Extraktionsrückständen erhaltenen für die Probe **GalvG** (neu). (Elemente Mo und Pb)



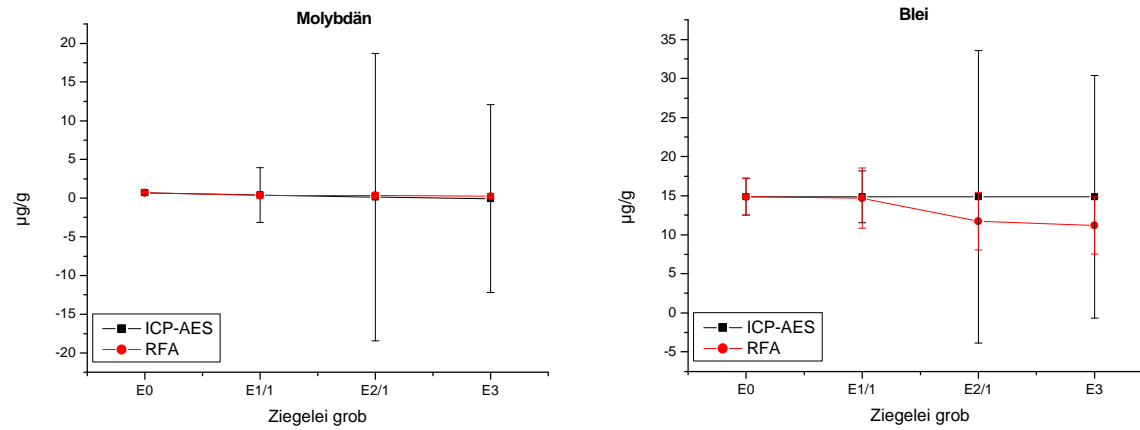
A.13 3: Vergleich der Extraktionsergebnisse, die durch ICP-AES-Messungen der Extrakte gewonnen wurden, mit den aus RFA-Messungen an den Extraktionsrückständen erhaltenen für die Probe **ZR**. (Elemente V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn)



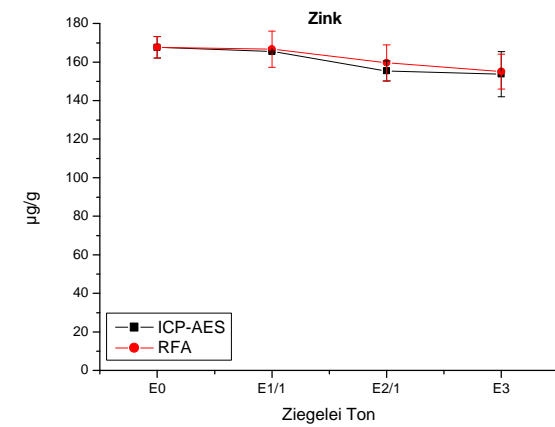
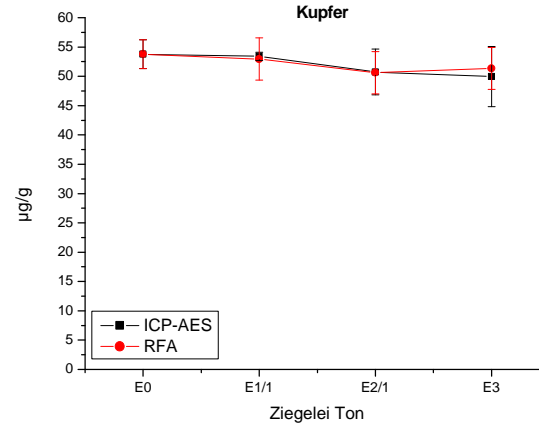
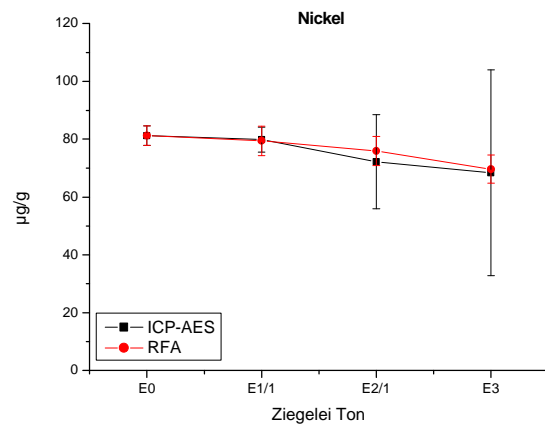
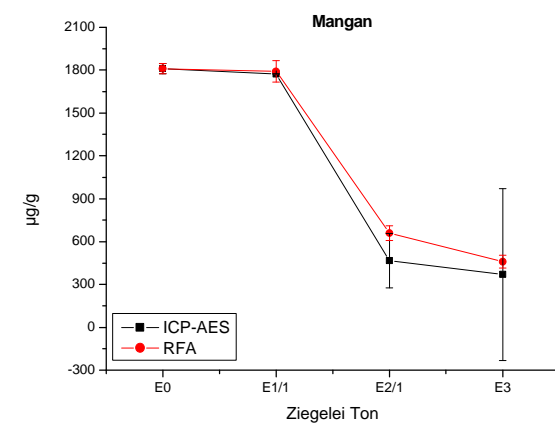
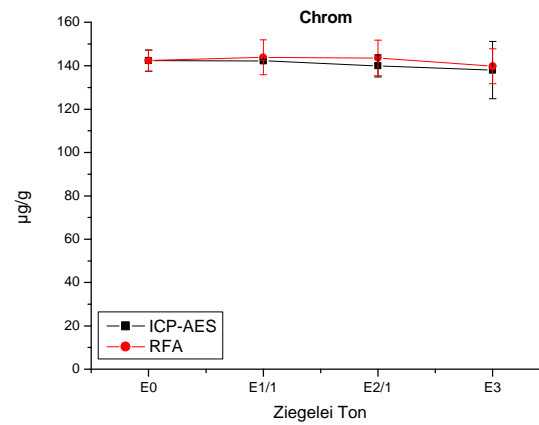
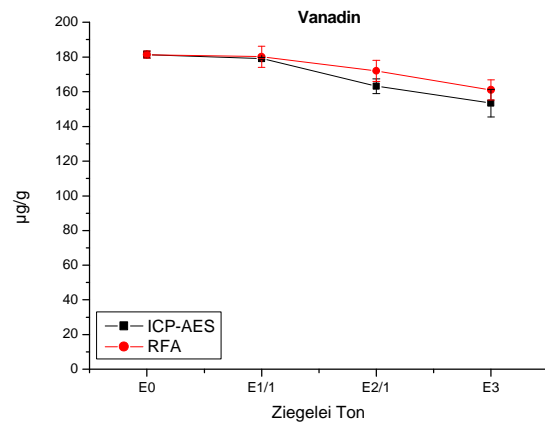
A.13 4: Vergleich der Extraktionsergebnisse, die durch ICP-AES-Messungen der Extrakte gewonnen wurden, mit den aus RFA-Messungen an den Extraktionsrückständen erhaltenen für die Probe **ZR**. (Elemente Mo und Pb)



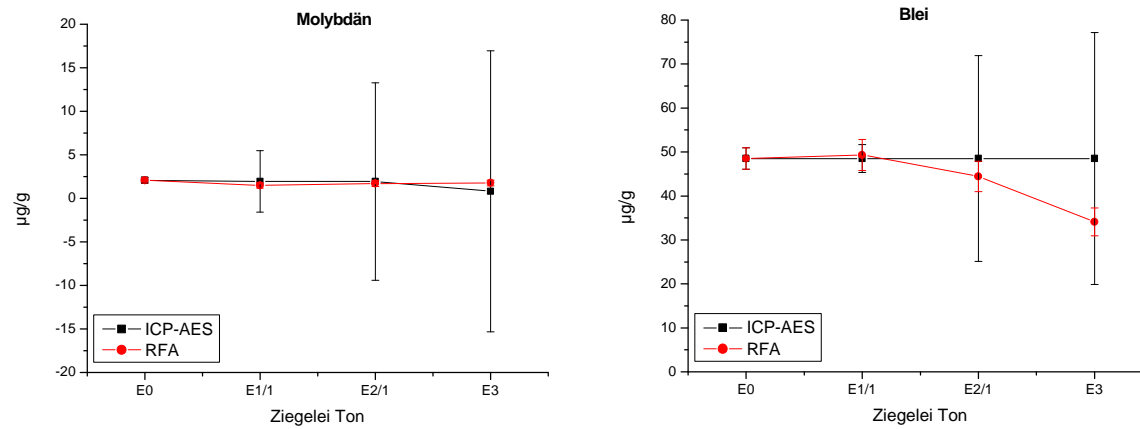
A.13 5: Vergleich der Extraktionsergebnisse, die durch ICP-AES-Messungen der Extrakte gewonnen wurden, mit den aus RFA-Messungen an den Extraktionsrückständen erhaltenen für die Probe **ZG**. (Elemente V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn)



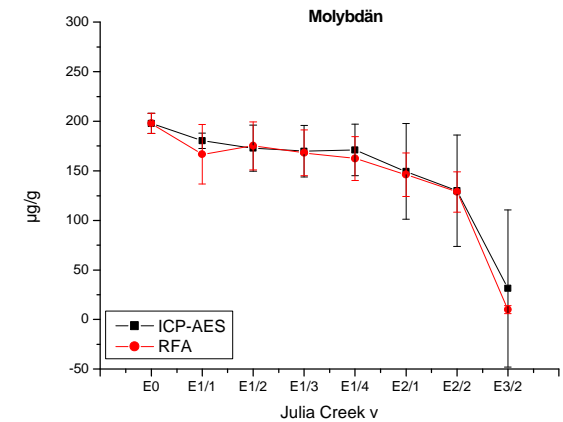
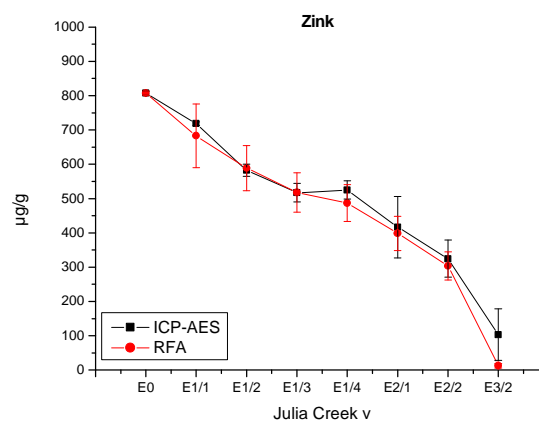
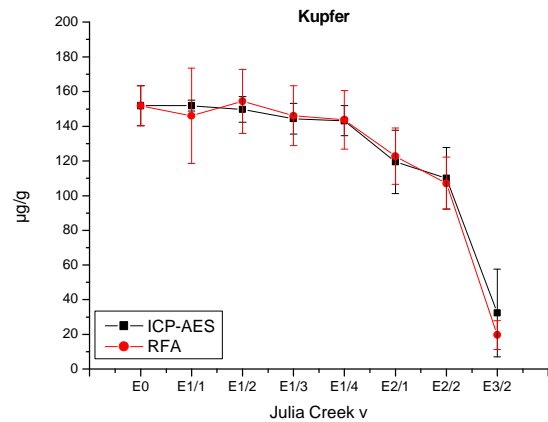
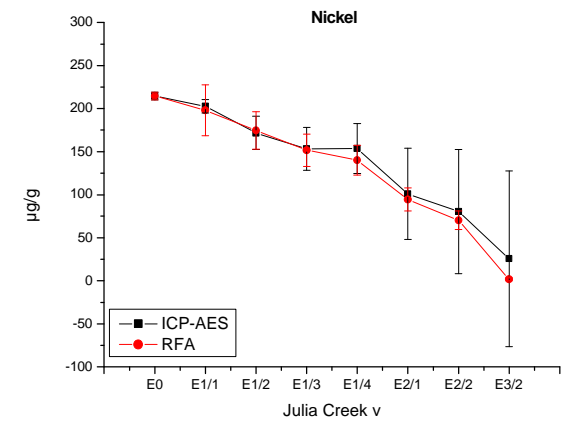
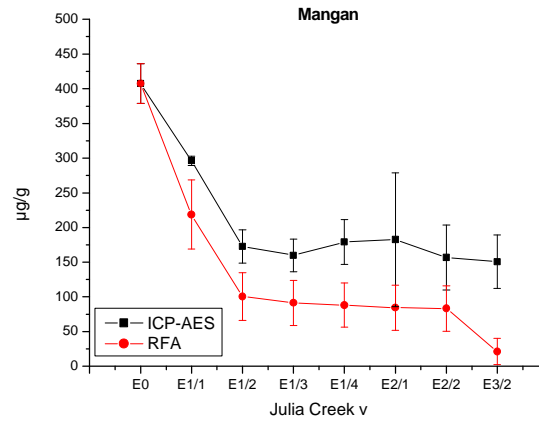
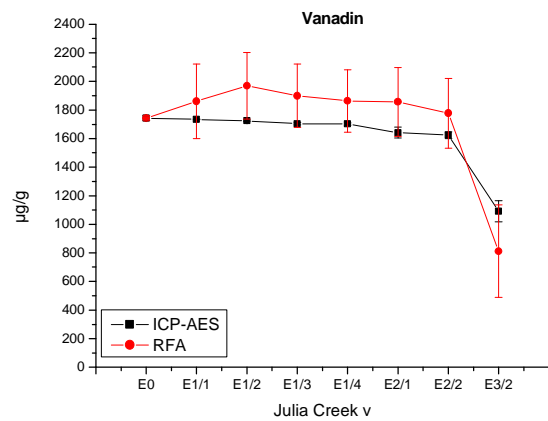
A.13 6: Vergleich der Extraktionsergebnisse, die durch ICP-AES-Messungen der Extrakte gewonnen wurden, mit den aus RFA-Messungen an den Extraktionsrückständen erhaltenen für die Probe **ZG**. (Elemente Mo und Pb)



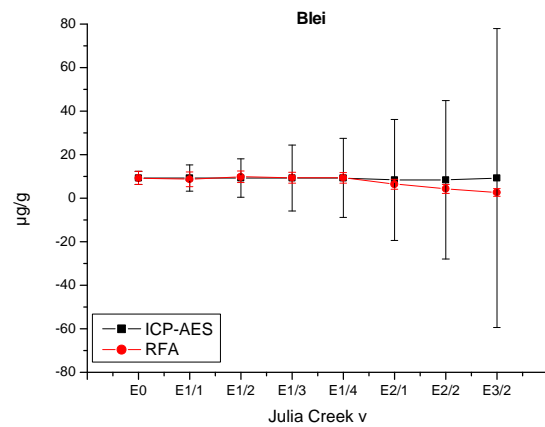
A.13 7: Vergleich der Extraktionsergebnisse, die durch ICP-AES-Messungen der Extrakte gewonnen wurden, mit den aus RFA-Messungen an den Extraktionsrückständen erhaltenen für die Probe **ZT**. (Elemente V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn)



A.13 8: Vergleich der Extraktionsergebnisse, die durch ICP-AES-Messungen der Extrakte gewonnen wurden, mit den aus RFA-Messungen an den Extraktionsrückständen erhaltenen für die Probe **ZT**. (Elemente Mo und Pb)



A.13 9: Vergleich der Extraktionsergebnisse, die durch ICP-AES-Messungen der Extrakte gewonnen wurden, mit den aus RFA-Messungen an den Extraktionsrückständen erhaltenen für die Probe **JCv**. (Elemente V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo)



A.13 10: Vergleich der Extraktionsergebnisse, die durch ICP-AES-Messungen der Extrakte gewonnen wurden, mit den aus RFA-Messungen an den Extraktionsrückständen erhaltenen für die Probe **JCv**. (Element Pb)

Literatur

- Accomasso, G.M., V. Zelano, P.G. Daniele, D. Gastaldi, M. Ginepro, G. Ostacoli (1993), *Spectrochimica Acta* 49A No 9:1205-1212, A study on the reproducibility of Tessier's extractions in a fluvial sediment and a comparison between different dissolution procedures in a reference material
- Allen, B.L., B.F. Hajek (1989), Mineral occurrence in soil environments. In: J.B. Dixon, S.B. Weed (Hrsg.), *Minerals in Soil Environments*, 2. Aufl., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, S. 199-278
- Allen, St. E. (Hrsg.) (1989), *Chemical Analysis of Ecological Materials*, Blackwell Scientific Publications, 2. Auflage
- Arunachalam, J., H. Emons, B. Krasnodebska, C. Mohl (1996), *The Science of the Total Environment* 181:147-159, Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples
- Baffi, F., C. Ianni, M. Ravera, F. Soggia, E. Magi (1998), *Anal. Chim. Acta.* 360:27-34, Evaluation of the acetate buffer attack of a sequential extraction scheme for marine particulate metal speciation studies by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray analysis
- Barnhisel, R.I., P.M. Bertsch (1989), Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. In: J.B. Dixon, S.B. Weed (Hrsg.), *Minerals in Soil Environments*, 2. Aufl., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, S. 729-788
- Barrow, N.J., G.W. Brümmer, R. Strauss (1993), *Langmuir* 9:2606-2611, Effects of surface heterogeneity on ion adsorption by metal oxides and by soils
- BBodSchG (1998), Gesetz zum Schutz des Bodens (BBodSchG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 17.03.1998 (Bundesgesetzblatt I, S. 502)
- BBodSchV (1999), Verordnung zur Durchführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 12.07.1999 (Bundesgesetzblatt I, S. 1554)
- Belzile, N., P. Lecomte, A. Tessier (1989), *Environ. Sci. Technol.* 23: 1015-1020, Testing readsorption of trace elements during partial chemical extraction of bottom sediments
- Bermond, A., I. Yousfi, J.-Ph. Ghestem (1998), *Analyst* 123:785-789, Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils
- Billon, G., B. Ouddane, J. Laureyns, A. Boughriet (2001), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3:3586-3592, Chemistry of metal sulfides in anoxic sediments
- Borchardt, G. (1989), Smectites. In: J.B. Dixon, S.B. Weed (Hrsg.), *Minerals in Soil Environments*, 2. Aufl., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, S. 675-728
- Bordas, F., A.C.M. Bourg (1998), *Water, Air and Soil Pollution* 103:137-149, A critical evaluation of sample pretreatment for storage of contaminated sediments to be investigated for the potential mobility of their heavy metal load
- Bostick, B.C., C.M. Hansel, M.J. La Force, S. Fendorf (2001), *Environ.* 35:3823-3829, Seasonal fluctuations in zinc speciation within a contaminated wetland
- Breward, N., D. Peachey (1983), *The Science of the Total Environment* 29:155-162, The development of a rapid scheme for the elucidations of the chemical speciation of elements in sediments
- Breward, N., M. Williams, D. Bradley (1996), *Appl. Geochem.* 11:101-104, Comparison of alternative extraction methods for determining particulate metal fractionation in carbonate-rich Mediterranean soils
- Brindley, G.W. (1972), Chlorite minerals. In: Brown, G. (Hrsg.), *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*, Mineralogical Society, London, S. 242-296
- Brindley, G.W., G. Brown (Hrsg.) (1984), *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, Mineralogical Society Monographs No. 5
- Brown, G. (Hrsg.) (1972), *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*, Mineralogical Society, London
- Brümmer, G.W., J. Gerth, U. Herms (1986), *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.* 149:382-398, Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils
- Cabral, A.R., G. Lefebvre (1998), *Water, Air and Soil Pollution* 102:329-344, Use of sequential extraction of heavy metal retention by silty soils
- Calmano, W., S. Mangold, E. Welter (2001), *Fresenius J. Anal. Chem.* 371:823-830, An XAFS investigation of the artefacts caused by sequential extraction analyses of Pb-contaminated soils
- Chlopecka, A. (1996), *Sci. Total Environ.* 188 :253-262, Assessment of form of Cd, Zn and Pb in contaminated calcareous and gleyed soils in Southwest Poland
- Coetzee, P.P., K. Gouws, S. Plüddemann, M. Yacoby, S. Howell, L. den Drijver (1995), *Water SA* 21:51-60, Evaluation of sequential extraction procedures for metal speciation in model sediments
- Cotton, F.A., G. Wilkinson (1982), *Anorganische Chemie: eine zusammenfassende Darstellung für Fortgeschrit-*

- tene, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel
- Dale, L.S., J.J. Fardy (1983), Trace element characterization of Australian oil shales. In: Proceedings of the first Australian workshop on oil shale, Lucas Heights, S. 57-60
- Dale, L.S., J.J. Fardy (1984), Environ. Sci. Technol. 18:887-889, Trace element partitioning during retorting of some Australian oil shales
- Dale, L.S., J.J. Fardy, J.H. Patterson, A.R. Ramsden (1984a), Abundances and mineralogy of trace elements in Julia Creek oil shale. In: Proceedings of the second Australian workshop on oil shale, Brisbane, S. 85-90
- Dale, L.S., J.J. Fardy, G.E. Batley (1984b), Characterization of trace elements in Australian oil shales. In: Chemistry and processing of oil shale and tar sands, American Chemical Society, Band 29, Nr. 3, S. 299-306
- Das, A.K., R. Chakraborty, M.L. Cervera, M. de la Guardia (1995), Talanta 42:1007-1030, Metal speciation in solid matrices
- Davidson, Ch.M., Rh.P. Thomas, Sh.E. McVey, R. Perala, D. Littlejohn, A.M. Ure (1994), Analytica Chimica Acta 291:277-286, Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments
- Davidson, Ch.M., P.C.S. Ferreira, A.M. Ure (1999), Fresenius J. Anal. Chem. 363:446-451, Some sources of variability in application of the three-stage sequential extraction procedure recommended by BCR to industrially-contaminated soil
- Deutscher Normenausschuss (Hrsg.) (1984) DIN 19730: Bodenbeschaffenheit – Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung, Beuth-Verlag, Berlin
- Deutscher Normenausschuss (Hrsg.) (1984) DIN 38414, Teil 4: Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4), Beuth-Verlag, Berlin
- Deutscher Normenausschuss (Hrsg.) (1984) DIN 38414, Teil 7: Bestimmung des säurelöslichen Anteils (S7), Beuth-Verlag, Berlin
- Deutscher Normenausschuss (Hrsg.) (1985) DIN 38414, Teil 2 (S2): Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz, Beuth-Verlag, Berlin
- Deutscher Normenausschuss (Hrsg.) (1985) DIN 38414, Teil 3 (S3): Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlammes, Beuth-Verlag, Berlin
- Deutscher Normenausschuss (Hrsg.) (1997) DIN 51418-2: Röntgenemissions- und Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA), Beuth-Verlag, Berlin
- Dixon, J.B. (1989), Kaolin and serpentine group minerals. In: J.B. Dixon, S.B. Weed (Hrsg.), Minerals in Soil Environments, 2. Aufl., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, S. 467-526
- Dodd, J., D.J. Large, N.Y. Fortey, A.E. Milodowski, S. Kemp (2000), Environ. Geochem. Health 22:281-296, A petrographic investigation of two sequential extraction techniques applied to anaerobic canal bed mud
- Doner, H.E., W.C. Lynn (1989), Carbonate, halide, sulfate, and sulfide minerals. In: J.B. Dixon, S.B. Weed (Hrsg.), Minerals in Soil Environments, 2. Aufl., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, S. 279-330
- Douglas, L.A. (1989), Vermiculites. In: J.B. Dixon, S.B. Weed (Hrsg.), Minerals in Soil Environments, 2. Aufl., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, S. 635-674
- Drees, L.R., L.P. Wilding, N.E. Smeck, A.L. Senkayi (1989), Silica in Soils: Quartz and disordered silica polymorphs. In: J.B. Dixon, S.B. Weed (Hrsg.), Minerals in Soil Environments, 2. Aufl., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, S. 913-974
- Eikmann, T., A. Klope (1993), Nutzungs- und schutzgutbezogene Orientierungswerte für (Schad-) Stoffe in Böden. In: D. Rosenkranz, G. Einsele, H.-M. Harreß (Hrsg.), Bodenschutz, Band 1, Lfg. X/93, Kennzahl 3590, Berlin
- Förstner, U. (1995), Redox effects on metal release from contaminated sediments – concepts, processes, experiments, prognosis and remediation. In: W.J. van den Brink, R. Rosman und F. Arendt (Hrsg.), Contaminated soils, S. 435-444
- Füchtbauer, H., G. Müller (1977), Sedimentpetrologie Teil II, Sedimente und Sedimentgesteine, 3. Aufl., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart
- Fujitake, N., A. Kusumoto, M. Tsukamoto, Y. Noda, T. Suzuki, H. Otsuka (1999), Soil Sci. Plant Nutr. 45:349-358, Properties of soil humic substances in fractions obtained by sequential extraction with pyrophosphate solutions at different pHs. II. Elemental composition and UV-Vis spectra of humic acids
- Furchtbar, U. (1996), Untersuchung des Julia-Creek-Ölschiefers mittels HPLC/ICP-MS-Kopplung, Dissertation, Cuvillier-Verlag, Göttingen
- Gleyzes, C., S. Tellier, R. Sabrier, M. Astruc (2001), Environ. Technol. 22 :27-38, Arsenic characterisation in industrial soils by chemical extractions
- Glikson, M. (1983), The organic matter in oil shales; its nature and origin. In: Proceedings of the first Australian workshop on oil shale, Lucas Heights, S. 39-42
- Hahn-Weinheimer, P., A. Hirner, K. Weber-Dieffenbach (1995), Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden: Grundlagen und praktische Anwendungen in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, Wiesbaden
- Hall, G.E.M., J.E. Vaive, R. Beer, M. Hoashi (1996), J. Geochem. Exploration 56:59-78, Selective leaches revis-

- ited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction
- Hall, G.E.M. (1998), *J. Geochem. Exploration* 61:1-19, Analytical perspective on trace element species of interest in exploration
- Hall, G.E.M., P. Pelchat (1999), *Water, Air and Soil Pollution* 112:41-53, Comparability of results obtained by the use of different selective extraction schemes for the determination of the element forms in soils
- Han, F.X., A.T. Hu, H.Y. Qi (1995), *Geoderma* 66:121-135, Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China
- Helios-Rybicka, E., U. Förstner (1986), Effect of Oxyhydrate Coatings on the Binding Energy of Metals by Clay Minerals, in: P.G. Sly (Hrsg.), *Sediments and Water Interactions*. Springer, New York, S. 381-385
- Herms, U., G. Brümmer (1978), *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 27:23-34, Löslichkeit von Schwermetallen in Siedlungsabfällen und Böden in Abhängigkeit von pH-Wert, Redoxbedingungen und Stoffbestand
- Heron, G., C. Crouzet, A.C.M. Bourg, Th.H. Christensen (1994), *Environ. Sci. Technol.* 28 :1698-1705, Speciation of Fe(II) and Fe(III) in contaminated aquifer sediments using chemical extraction techniques
- Hiller, D.A., G.W. Brümmer (1995), *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 158:147-156, Mikrosondenuntersuchungen an unterschiedlich stark mit Schwermetallen belasteten Böden. 1. Methodische Grundlagen und Elementanalysen an pedogenen Oxiden
- Hiller, D.A., G.W. Brümmer (1997), *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 160:47-55, Mikrosondenuntersuchungen an unterschiedlich stark mit Schwermetallen belasteten Böden. 2. Gehalte an Schwermetallen und anderen Elementen in Huminstoffaggregationen, Streustoffen und Holzkohlepartikeln
- Hirner, A.V., K. Kritsotakis, H.J. Tobschall (1990), *Applied Geochemistry* 5:491-505, Metal-organic associations in sediments- I. Comparison of unpolluted recent and ancient sediments and sediments affected by anthropogenic pollution
- Hirner, A.V., Z. Xu (1991), *Chemical Geology* 91:115-124, Trace metal speciation in Julia Creek oil shale
- Hirner, A.V. (1992), *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 46:77-85, Trace Element Speciation in Soils and Sediments Using Sequential Chemical Extraction Methods
- Hirner, A.V. (1996), Testing metal mobility in soils by elution tests. In: R. Reuther (Hrsg.), *Geochemical approaches to environmental engineering of metals*, Springer-Verlag, S. 15-23
- Hirner, A.V. (2000), Elutions- und Extraktionsverfahren zur Bestimmung mobiler anorganischer und organischer Kontaminanten in Feststoffen. In: *Analytiker Taschenbuch*, Bd. 21, S. 151-177
- Hirner, A.V., H. Rehage, M. Sulkowski (2000), *Umweltgeochemie*, Steinkopff-Verlag, Darmstadt
- Hollemann, A.F., E. Wiberg (1976), *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York
- Hornburg, V., G.H. Brümmer (1993), *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 156:467-477, Verhalten von Schwermetallen in Böden. 1. Untersuchung zur Schwermetallmobilität
- Huang, P.M. (1989), Feldspars, Olivines, Pyroxenes, and Amphiboles. In: J.B. Dixon, S.B. Weed (Hrsg.), *Minerals in Soil Environments*, 2. Aufl., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, S. 975-1050
- Jander, G., E. Blasius (1979), *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 11. Aufl., Hirzel-Verlag, Stuttgart
- JCPDS-Datenbank (1991), PDF-2 Database Sets 1 – 41 (auf CD-ROM), International center for diffraction data, Swarthmore, USA
- Keon, N.E., C.H. Swartz, D.J. Brabander, C. Harvey, H.F. Hemond (2001), *Environ. Sci. Technol.* 35:2778-2784, Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments
- Kersten, M., U. Förstner (1987), *Mar. Chem.* 22:299-312, Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals – implications for the study of early diagenetic processes
- Kheboian, C., C.F. Bauer (1987), *Anal. Chem.* 59:1417-1423, Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments
- Kim, N.D., J.E. Fergusson (1991), *The Science of the total environment* 105:191-209, Effectiveness of a commonly used sequential extraction technique in determining the speciation of cadmium in soils
- Kowalewski, J.B. (1996), *Prüfwerte – Eingreifwerte – Sanierungszielwerte: eine Zusammenstellung für die Altlasten-Praxis*. Ernst & Sohn, Berlin
- Kretzschmar, R. (1991), *Kulturtechnisch-Bodenkundliches Praktikum. Ausgewählte Laboratoriumsmethoden*. Inst. F. Wasserwirtschaft und Meliorationswesen der Univ. Kiel, 7. Auflage
- Kumada, K. (1987), *Chemistry of soil organic matter*, Japan Scientific Societies Press, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokio
- Lake, D.L., P.W.W. Kirk, J.N. Lester (1984), *J. Environ. Quality* 13(2):175-183, Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge amended soils: A review
- Lee, P.-K., J.-C. Touray (1998), *Wat. Res.* 32:3425-3435, Characteristics of a polluted artificial soil located along a motorway and effects of acidification on the leaching behavior of heavy metals (Pb, Zn, Cd)
- Lindsay, W.L., P.L.G. Vlek, S.H. Chien (1989), Phosphate Minerals. In: J.B. Dixon, S.B. Weed (Hrsg.), *Minerals in Soil Environments*, 2. Aufl., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, S. 1089-1130
- Lombi, E., W.W. Wenzel, R.S. Sletten (1999), *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 162:451-456, Arsenic adsorption by soils and iron-oxide-coated sand: kinetics and reversibility
- López-Sánchez, J.F., R. Rubio, G. Rauret (1993), *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51:113-121, Comparison of

- two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments
- Marin, B., M. Valladon, M. Polve, A. Monaco (1997), *Analytica chimica Acta* 342:91-112, Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry
- Mc Kenzie, R.M. (1989), Manganese oxides and hydroxides. In: J.B. Dixon, S.B. Weed (Hrsg.), *Minerals in Soil Environments*, 2. Aufl., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, S. 439-466
- Milnes, A.R., R.W. Fitzpatrick (1989), Titanium and Zirconium minerals. In: J.B. Dixon, S.B. Weed (Hrsg.), *Minerals in Soil Environments*, 2. Aufl., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, S. 1131-1205
- Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes NRW (MURL) (Hrsg.): Prüf- und Maßnahmewerte für Bodenverunreinigungen und Altlasten, 2. Auflage (2000)
- Morera, M.T., J.C. Echeverría, J.J. Garrido (2001), *Canadian J. Soil Sci.* 81:405-414, Mobility of heavy metals in soils amended with sewage sludge
- Mortimer, Ch.E. (1980), *Chemie. Das Basiswissen der Chemie in Schwerpunkten*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York
- Müller, G. (1967), *Sedimentary Petrology Part I, Methods in Sedimentary Petrology*, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, S. 76-82
- Nishimura, M., E.W. Baker (1987), *Geochim. Cosmochim. Acta* 51:1365-1378, Compositional similarities of non-solvent extractable fatty acids from recent marine sediments deposited in differing environments
- Oades, J.M. (1989), An introduction to organic matter in mineral soils. In: J.B. Dixon, S.B. Weed (Hrsg.), *Minerals in Soil Environments*, 2. Aufl., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, S. 89-160
- Obermann, P., S. Cremer (1991), Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens. In: *Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten*, Band 6, Landesamt für Wasser und Abfall, Düsseldorf
- Orsini, L., A. Bermond (1993), *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51:97-108, Application of a sequential extraction procedure to calcareous soil samples: Preliminary studies
- Pa Ho Hsu (1989), Aluminium oxides and oxyhydroxides. In: J.B. Dixon, S.B. Weed (Hrsg.), *Minerals in Soil Environments*, 2. Aufl., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, S. 331-378
- Parsons, J.W. (1988), Isolation of humic substances from soils and sediments. In: F.H. Frimmel, R.F. Christman (Hrsg.), *Humic substances and their role in the environment*, Report of the Dahlem Workshop on humic substances and their role in the environment, Berlin 1987, Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, S. 3-14
- Patterson, J.H., A.R. Ramsden, L.S. Dale, J.J. Fardy (1986a), *Chemical Geology* 55:1-16, Geochemistry and mineralogical residences of trace elements in oil shales from Julia Creek, Queensland, Australia
- Patterson, J.H., L.S. Dale, J.F. Chapman (1986b), Partitioning of trace elements – retorting of Julia Creek oil shale. In: *Proceedings of the third Australian workshop on oil shale*, Lucas Heights, S. 139-144
- Patterson, J.H., L.S. Dale, J.F. Chapman (1987), *Environ. Sci. Technol.* 21:490-494, Trace element partitioning during the retorting of Julia Creek oil shale
- PDF-2 Database (1991) siehe JCPDS-Datenbank
- Pérez-Cid B., I. Lavilla, C. Bendicho (1996), *Analyst* 121:1479-1484, Analytical assessment of two sequential extraction schemes for metal partitioning in sewage sludges
- Pérez-Cid, B., A.F. Alborés, E.F. Gómez, E.F. López (2001), *Analyst* 126:1304-1311, Metal fractionation in olive oil and urban sewage sludges using the three-stage BCR sequential extraction method and microwave single extractions
- Pevear, D.R., J. Grabowski Jr. (1985), Geology and geochemistry of the Toolebuc Formation, an organic-rich chalk from the lower cretaceous of Queensland, Australia. In: P.D. Crevello, P.M. Harris (Hrsg.), *Deep-water carbonates: Buildups, Turbidites, Debris flows and chalks – a core workshop*, New Orleans, S. 303-341
- Pickering, W.F. (1981), Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. In: *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, S. 233-266
- Plesch, R. (1988), *Fresenius Z. Anal. Chem.* 332:232-236, Die bivalente Fehlerabschätzung in der Röntgenspektrometrie
- Pueyo, M., G. Rauret, D. Lück, M. Yli-Halla, H. Muntau, Ph. Quevauviller, J.-F. López-Sánchez (2001), *J. Environ. Monit.* 3:243-250, Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure
- Quevauviller, Ph., G. Rauret, H. Muntau, A.M. Ure, R. Rubio, J.F. López-Sánchez, H.D. Fiedler, B. Griepink (1994), *Fresenius J. Anal. Chem.* 349:808-814, Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments
- Quevauviller, Ph., G. Rauret, J.-F. López-Sánchez, R. Rubio, A. Ure, H. Muntau (1997), *The Science of the Total Environment* 205:223-234, Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure
- Rauret, G., R. Rubio, J.F. López-Sánchez, E. Casassas (1989a), *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 35:89-100, Specific procedure for metal solid speciation in heavily polluted river sediments

- Rauret, G., R. Rubio, J.F. López-Sánchez (1989b), *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 36:69-83, Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river sediments
- Rauret, G. (1998), *Talanta* 46:449-455, Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment
- Rauret, G., J.F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, Ph. Quevauviller (1999), *J. Environ. Monit.* 1:57-61, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials
- Rauret G., J.-F. López-Sánchez (2001), *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 79(1):81-95, New sediment and soil CRMs for extractable trace metal content
- Riley, K.W. (1983), Vanadium in the Toolebuc oil shale and possibilities for recovery from spent shale. In: *Proceedings of the first Australian workshop on oil shale*, Lucas Heights, S. 69-72
- Rump, H.H., B. Scholz (1995), *Untersuchung von Abfällen, Reststoffen und Altlasten*, VCH, Verlagsgesellschaft Weinheim, S. 164-167
- Saar, R.A., Weber, J.H. (1982), *Environ. Sci. Technol.* 16:510A-517A, Fulvic acid : modifier of metal-ion chemistry
- Sahuquillo, A., J.F. López-Sánchez, R. Rubio, G. Rauret, R.P. Thomas, C.M. Davidson, A.M. Ure (1999), *Anal. Chim.* 382:317-327, Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure
- Ščančar, J., R. Milačič, M. Stražar, O. Burica, P. Bukovec (2001), *J. Environ. Monit.* 3:226-231, Environmentally safe sewage sludge disposal: The impact of liming on the behavior of Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn
- Schachtschabel, P., H.-P. Blume, G. Brümmer, K.H. Hartge, U. Schwertmann (1998), *Lehrbuch der Bodenkunde*, 14. Aufl., Enke, Stuttgart
- Schulze, D.G. (1989), An introduction to soil mineralogy. In: J.B. Dixon, S.B. Weed (Hrsg.), *Minerals in Soil Environments*, 2. Aufl., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, S. 1-34
- Schuster, M., K. Šandor, J. Müller (1998), *Z. Umweltchem. Ökotox.* 10(2):99-106, Entfernung von Schwermetallen aus einem Boden mit hohem Schluffanteil
- Schwertmann, U., R.M. Taylor (1989), Iron oxides. In: J.B. Dixon, S.B. Weed (Hrsg.), *Minerals in Soil Environments*, 2. Aufl., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, S. 379-438
- Shan, X.-Q., Chen B. (1993), *Anal. Chem.* 65:802-807, Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acids
- Shao Xiao-Hou, Xing Guang-Xi, Yang Wen-Xing (1993), *Pedosphere* 3:289-298, Distribution of chemical forms for Co, Cr, Ni and V in typical soils of china
- Singh, S.P., F.M. Tack, M.G. Verloo (1998), *Water, Air and Soil Pollution* 102:313-328, Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils
- Sulkowski, M., M. Sulkowski, A.V. Hirner (1996), *X-Ray Spectrom.* 25:83-88, Determination of trace elements in small amounts of specimen on filter material by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry
- Sun, X, H.E. Doner (1996), *Soil Science* 161:865-872, An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR
- Šurića, B., M. Branica (1995), *The Sci. Total Environ.* 170:102-118, Distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in carbonate sediments from the Krka river estuary obtained by sequential extraction
- Tack, F.M., M.G. Verloo (1995), *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 59:225-238, Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review
- Tack, F.M., H.A.H. Vossius, M.G. Verloo (1996), *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 63:61-66, A comparison between sediment metal fractions, obtained from sequential extraction and estimated from single extractions
- Tack, F.M., M.G. Verloo (1996), Determination of the acid extractable metal fraction in a sediment with a high carbonate content: a critical evaluation. In: R. Prost (Hrsg.), *Contaminated soils: Third International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Paris (Frankreich), 1995. INRA Editions, Paris
- Tack, F.M., M.G. Verloo (1999), *Chemical Speciation and Bioavailability* 11:43-50, Single extraction versus sequential extraction for the estimation of heavy metal fraction in reduced and oxidised dredged sediments
- Tessier, A., P.G.C. Campbell, M. Bisson (1979), *Analytical Chemistry* 51:844-851, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals
- Thorez, J. (1976), *Practical identification of clay minerals*, Editions G. Lelotte, Belgien
- Tu, Q., X.Q. Shan, Z.M. Ni (1994), *Sci. Total. Envir.* 151:159-165, Evaluation of a sequential extraction procedure for the fractionation of amorphous iron and manganese oxides and organic matter in soils
- TVO (1990), *Der Bundesminister für Gesundheit: Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung) vom 5.12.1990. BGBl.I S. 2612, berichtigt am 23.01.1991, BGBl. S. 227*
- Ure, A.M. (1991), *Mikrochim. Acta* II:49-57, Trace element speciation in soils, soil extracts and solutions
- Ure, A.M., Ph. Quevauviller, H. Muntau, B. Griepink (1993), *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51:135-151, Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communi-

- ties
- Veerhoff, M., G.W. Brümmer (1989), *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 59/II:1203-1207, Silicatverwitterung und Tonmineralumwandlung in Waldböden als Folge von Versauerungsprozessen
- Wallmann, K., M. Kersten, J. Gruber, U. Förstner (1993), *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51:187-200, Artifacts in the determination of trace metal binding forms in anoxic sediments by sequential extraction
- Weber, J.H. (1988), Binding and transport of metals by humic materials. In: F.H. Frimmel, R.F. Christman (Hrsg.), *Humic Substances and Their Role in the Environment, Report of the Dahlem Workshop on Humic Substances and Their Role in the Environment*, Berlin 1987, Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, S.165-178
- Welter, E., W. Calmano, S. Mangold, L. Tröger (1999), *Fresenius J. Anal. Chem.* 364:238-244, Chemical speciation of heavy metals in soils by use of XAFS spectroscopy and electron microscopical techniques
- Whalley, C., A. Grant (1994), *Analytica Chimica Acta* 291:287-295, Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment
- Winge, R.K., V.A. Fassel, V.J. Peterson, M.A. Floyd (1985), *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy. An Atlas of Spectral Information. Physical Sciences Data 20*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1985
- Yong, R.N., R. Galvez-Cloutier (1993), *Can. Geotech. J.* 30:834-847, Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil
- Zeien, H., G.W. Brümmer (1989), *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 55:505-510, Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden
- Zeien, H., G.W. Brümmer (1991), Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden. In: *Forschungszentrum Jülich (Hrsg.), Berichte aus der Ökologischen Forschung*, Bd. 6, S. 62-91

Lebenslauf

15.12.1960	geboren in Eschweiler (Kreis Aachen) als Tochter der Eheleute Gertrud und Josef Engels
1967 – 1969	Besuch der Gebr. Grimm-Grundschule in Köln-Sürth
1969 – 1971	Besuch der städt. Grundschule am Reuenberg in Essen
1971 – 1980	Besuch des Mädchengymnasiums Essen-Borbeck
1980 – 1987	Chemie-Studium an der Universität Essen mit dem Abschluss Diplom-Chemiker Während des Studiums mehrere Beschäftigungen als studentische Hilfskraft
Juni 1986	Hochzeit mit Martin Sulkowski
Juni 1987	Geburt der Tochter Julia
März 1989	Geburt des Sohnes Michael
1987 – 1994	Einschreibung an der Universität Essen im Studiengang Physik und später an der FernUniversität Hagen im Studiengang Elektrotechnik; Besuch von Vorlesungen und Ablegung von einigen Prüfungen
15.02.1994 – 31.01.1997	Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Umweltanalytik und Angewandte Geochemie der Universität Essen; Vorarbeiten zur vorliegenden Dissertation
ab 01.02.1997	Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Umweltanalytik und Angewandte Geochemie der Universität Essen; während dieser Zeit Anfertigung der vorliegenden Dissertation